量子化学 1

原子・分子の電子構造

山本 典史　著

Version 0.28.1（2026 年 10 月 25 日）

この巻について

本書は、量子化学 1・2 の授業に合わせて、2 つの巻に分けてあります。この巻は **量子化学 1 の巻** で、第 I 部「原子・分子の電子構造」（第 1〜8 章）を収めています。第 II 部「共役π系の反応・物性・設計」（第 9〜14 章）は、量子化学 2 の巻にあります。

章番号は、2 つの巻で通しにしてあります。この巻の本文で「第 II 部で見るように」「第 12 章」などとあるのは、量子化学 2 の巻の部と章のことです。

このあとの「はじめに」と「本書の構成」は 2 つの巻に共通で、両方の部を紹介しています。付録（数学的準備、記号・物理定数一覧）は、どちらの巻にも載せています。演習問題の解答は、この巻の章の分だけを載せています。

はじめに

化学を学んでいくと、どこかで「なぜこの分子はこの色をしているのか」「なぜこの結合はこんなに強いのか」「なぜこの反応はこう進むのか」という問いに突き当たります。これらの問いの底には、いつも同じ主役がいます。原子や分子のなかを動く電子です。電子のふるまいを、暗記ではなく仕組みから理解し、さらに手元の計算で予測できるようになること。それが、本書のめざすところです。

本書のねらい

本書は大きく二部構成をとります。

第 I 部では、「厳密に解ける模型」から出発します。箱の中に閉じ込めた粒子や、ばねにつながれた調和振動子といった、鉛筆と紙で最後まで解ける単純な系です。ここで「閉じ込めるとエネルギーがとびとびになる」という量子力学のいちばん大切な感覚をつかみます。そのうえで、原子軌道、多電子原子、化学結合、変分法、二原子分子の分子軌道ダイアグラム、混成軌道による多原子分子の σ 骨格、そしてヒュッケル法へと、近似を一段ずつ丁寧に積み重ねていきます。単純な模型から現実の分子へ、階段を一段ずつのぼるように進むのが第 I 部の筋です。天下り式にならないよう、主要な結果は式変形を省かずに本文で追いかけます。

第 II 部では、視点を一つに絞ります。ベンゼンやポリエン、色素や導電性高分子といった共役 π 系を、「HOMO–LUMO ギャップ」というただ一つの物差しで読み解いていきます。最高被占軌道（HOMO）と最低空軌道（LUMO）のエネルギー差 ΔE が小さいか大きいか。この一点で、反応の起こりやすさ、吸収する光の色、電気の流れやすさ、そして新しい機能性材料の設計方針までが、驚くほど一貫して説明できます。第 I 部で組み立てた分子軌道の考え方を、第 II 部では使える物差しとして働かせるわけです。

本書を貫くもう一つの約束が、**視覚（図）と数式の両輪**です。軌道の形や位相、エネルギー準位の並びは、まず図で直感的につかみます。そのうえで、その直感が数式で裏づけられることを確かめます。図だけでは曖昧さが残り、式だけでは物理像が見

えません。両方をそろえて初めて、わかったという手ごたえが得られます。本書の図には、軌道やエネルギー準位を手で描いた**概念図**と、波動関数やスペクトルを数値から起こした **計算・データ図**の二種類があり、どちらも本文と一体で読めるようにしています。

対象読者

本書は、応用化学・材料・工学系で量子化学を学ぶ方を主な読者として想定しています。そのため、数学的な形式の完全な厳密さよりも、**予測力**と**計算への接続**を重んじます。つまり「この理論から、実際の分子や材料について何が言えるのか」「それを自分の手や計算ツールでどう確かめるのか」を、つねに意識して書いています。

とはいえ、逃げずに導出する姿勢は崩しません。結果だけを暗記するのではなく、なぜその式になるのかを追えることが、応用場面での応用力につながるからです。三角関数や微分方程式、線形代数といった数学的な道具立ては付録 A にまとめ、本文からは必要に応じて参照します。本文は、化学と物理の筋道そのものに集中できるようにしてあります。

本書の使い方

各章は、おおよそ次の型で進みます。まず章の冒頭に、身近な現象や歴史的な場面をとりあげた**導入エピソード**を置きます。「なぜこの章を学ぶのか」を、まず気持ちの面からつかんでもらうためです。続いて本文で、直感 → 用語 → 式の順に丁寧に導き、途中で **実応用・材料例**、つまりその理論が現場の材料や研究開発でどう効くかを、必ず一つははさみます。途中式込みの**例題**は、その計算が必要になる節の直後か章の後半に置き、最後に**まとめ**と**章末問題**で理解を確かめます。

本文のところどころに、色のついた囲み（教育ボックス）が現れ、章末には区切りの見出しが入ります。ここで一つずつ、その見方を紹介しておきましょう。

- **「この章のねらい」**：各章の冒頭にあります。導入エピソードのすぐ後で、その章で何をつかんでほしいかを短くまとめています。読み始める前と読み終えた後の、二回目を通すのがおすすめです。

- **「定義」**：重要な用語が初めて登場するときに、その語を正式に定義します。「定義：〜」という見出しで囲まれた語は、本書を通じて同じ意味で使います。
- **「要点」**：覚えておきたい結果式や結論を囲います。導出の着地点にあたるので、ここに至る筋道を本文でたどってから、結果を頭に入れてください。
- **「よくある誤解」**：学ぶ人がつまずきやすい典型的な勘違いを、その場で正します。たとえば「粒子が静止すれば運動エネルギーは 0 になる」といった直感が、なぜ量子力学では成り立たないのか、といった具合です。
- **「例題」**：数式を使う問題の模範解答を、途中式まで省かずに示します。手を動かして一緒に解いてみてください。
- **まとめ**：各章の末尾に置く区切りの見出しです。その章の要点を数行にまとめます。復習の入り口として使えます。
- **章末問題**：各章の終わりに、概念確認・図示・数理演習・応用/説明の四種類の問題を用意しました。手を動かすことで理解が定着します。略解は巻末にまとめています。また、第 I 部では第 5 章の後と第 8 章の後に、第 II 部では第 14 章の後に **総合演習** を置き、章をまたぐ問題と、試験と同じ選択式の **自己診断** を用意しました。

これらのボックスは、地の文の流れを断ち切らない程度に、要所だけに置いてあります。まずは本文を素直に読み進め、囲みは道しるべとして使ってください。

併用のヒント

本文に入る前の前付けには、読み進めるうえで頼りになる三つの案内を用意しました。一つは「本書の構成」で、第 I 部の「段階的な近似」と第 II 部の「一本の物差し」という二本の筋道を表にしたものです。迷ったらここに戻って現在地を確かめてください。二つめは「主要記号の約束」です。ψ（波動関数）、$|\psi|^2$（確率密度）、$\hbar$（換算プランク定数）、ω（角振動数）、α・β・S（クーロン積分・共鳴積分・重なり積分）、HOMO・LUMO、ΔE（HOMO–LUMO ギャップ）といった記号は、本書を通じて同じ意味で使います。読みながら記号に迷ったら、ここに立ち戻ってください。三つめは「講義回との対応表」です。量子化学 1・2 の講義を受けている方は、いま学んでいる回がどの章に対応するか、どの節が試験範囲外の発展かをここで確かめられます。

巻末には三つの支えがあります。**付録 A（数学的準備）**は、本文で使う三角関数・微分方程式・複素数・積分記号と期待値・行列式の展開・固有ベクトルの求め方・偏微分・光のエネルギーと波長の換算・ボルツマン因子などの道具を、必要な分だけ具体例つきでまとめたものです。式変形につまずいたら、本文中の参照（章番号や付録の節番号）からたどってください。**付録 B（記号・物理定数一覧）**は、前付けの「主要記号の約束」を拡張した完全版で、物理定数の数値もここにあります。そして章末問題の **略解**は、数理演習を本文の途中式レベルで解いたものです。まず自分で解き、答え合わせと考え方の確認に使ってください。

本書の構成

本書は二部構成です。二つの部は、それぞれ別の筋道に沿って組み立ててあります。読み始める前に、この二本の筋道と、両者がどうつながるのかを掴んでおきましょう。迷ったときは、このページに戻って自分がいまどこにいるかを確かめてください。

第 I 部の筋道は「段階的な近似」です。厳密に解ける模型から出発し、一段ずつ近似を加えて現実の分子へ迫ります。下の表の四つの段が、そのまま第 I 部の道のりです。

表 1　第 I 部の道のり：段階的な近似

段	近似の中身	対応章
①	厳密に解ける（1 電子系）：箱・調和振動子・水素原子	第 2・3 章
②	軌道近似（多電子＝1 電子軌道の積）	第 4 章
③	変分法＋LCAO（分子＝AO の重ね合わせ・二原子分子 MO・混成軌道で多原子分子の σ 骨格へ）	第 5〜7 章
④	さらに単純化（π 電子・経験パラメータ）：ヒュッケル法	第 8 章

四段目のヒュッケル法で得られる HOMO–LUMO ギャップ（最高被占軌道と最低空軌道のエネルギー差）が、第 I 部の到達点であり、第 II 部へ受け渡す成果です。第 I 部が「どう計算するか」を積み上げる部だとすれば、第 II 部はその成果を「どう読むか」の部です。

第 II 部の中心にあるのは、その HOMO–LUMO ギャップそのものです。共役 π 系に戻り、同じギャップという一本の物差しで、非局在化・芳香族性・反応・色・伝導・設計という別々の性質を次々に読み替えていきます。第 II 部は前後二つのブロックに分かれます。前半の第 9〜11 章は、ヒュッケル法の出力（準位の並び・電子の占有と縮重・係数の位相）を読む練習で、ギャップに加えて占有と位相が主役になります。後半の第 12〜14 章は、ギャップそのものを光・バンドという物理量として測り、最後に狙って動かします。下の表の「鍵となる量」に、各章でどの軸を見るかを示しました。

表 2　第 II 部の道のり：共役 π 系と HOMO–LUMO ギャップ

章	π 系で読むもの	鍵となる量
第 9 章	非局在化と分子軌道	鎖長 → ギャップ
第 10 章	芳香族性（安定性）	環状・$4n+2$
第 11 章	反応の許容/禁制	HOMO/LUMO の対称性
第 12 章	色	ギャップ ＝ 吸収エネルギー
第 13 章	伝導	ギャップ → バンドギャップ
第 14 章	機能の設計	ギャップを「設計」する

主要記号の約束

読み始めで記号に迷わないよう、主要な記号の約束をまとめます。物理定数と完全版は付録 B を参照してください。

表 1　主要記号の約束

記号	意味
α	クーロン積分
β	共鳴積分
S	重なり積分
ψ	波動関数（第 5 章からは分子軌道を指す）
χ	原子軌道（分子軌道 ψ と区別）
$\lvert\psi\rvert^2$	確率密度
n, l, m	量子数（主・方位・磁気）
$\hbar$	換算プランク定数 $h/(2\pi)$
ω	角振動数
$E_{\pm}$	結合性・反結合性軌道のエネルギー
HOMO / LUMO	最高被占軌道・最低空軌道
ΔE	HOMO–LUMO ギャップ
E_g	バンドギャップ（固体での HOMO–LUMO ギャップ）
k_B	ボルツマン定数（$k_B T$ は熱エネルギーの目安）

講義回との対応表

各章の節末などにある「発展」の箱は、授業では扱わないことがあり、試験の範囲外です。見出しに「(発展)」を付けた節も同じです。

表 1　講義回と本書の章の対応

講義回	本書の章	範囲・備考
量子化学 1 第 1 回	第 1 章	1.3 節は波動関数と確率密度。定在波の段落と、方程式・演算子・固有関数は第 2 回
量子化学 1 第 2 回	第 1 章後半・第 2 章	1.3 節の定在波と後半、2.1〜2.2 節。2.2.1 節は発展。2.3〜2.4 節は第 9 回
量子化学 1 第 3 回	第 3 章	
量子化学 1 第 4 回	第 4 章	
量子化学 1 第 5 回	第 5 章	5.1〜5.3 節 (結合の谷と LCAO)。5.2 節は発展
量子化学 1 第 6 回	第 5 章・第 6 章	5.4〜5.5 節と第 6 章 (変分原理と永年方程式)。6.3.2 節は発展
量子化学 1 第 7 回	第 I 部 総合演習 A	中間テスト (概念理解)。第 1〜6 章 (2.3〜2.4 節、発展節と発展の箱を除く)
量子化学 1 第 8・9 回	第 7 章・2.3〜2.4 節	第 8 回は 7.1 節 (等核)、第 9 回は 2.3〜2.4 節 (分子振動) と 7.2 節 (異核)
量子化学 1 第 10〜12 回	7.3 節・第 8 章	第 10 回は 7.3 節 (混成) と 8.1〜8.2 節の前半、第 11 回は 8.2〜8.3 節の前半、第 12 回は 8.3〜8.4 節。7.3.1 節は発展
量子化学 1 第 13 回	第 I 部 総合演習 B	期末テスト (数理スキル)。第 6〜8 章を中心に、第 1〜5 章の基礎を含む (発展を除く)

目次

この巻について i
はじめに iii
本書のねらい iii
対象読者 iv
本書の使い方 iv
併用のヒント v
本書の構成 vii
主要記号の約束 ix
講義回との対応表 xi

第 I 部　原子・分子の電子構造 1
1 量子論とシュレディンガー方程式 3
1.1 古典物理の破綻（水素原子スペクトル・光電効果・黒体放射） 4
1.2 物質波とド・ブロイ波長 $\lambda = h/p$ 11
1.3 シュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$（演算子・波動関数・固有値） 14
1.4 段階的な近似 — 本書の地図 26
1.5 R&D と計算化学（構造最適化＝エネルギーの谷底探し） 27
2 箱の中の粒子と調和振動子 31
2.1 一次元の箱：量子数 n の出現と $E \propto n^2/L^2$ 32
2.2 零点エネルギーと不確定性原理 42
2.2.1 壁をすり抜ける：トンネル効果（発展） 49
2.3 調和振動子：等間隔準位 $E_v = \hbar\omega(v + 1/2)$、零点エネルギー $1/2\hbar\omega$ 52
2.4 分子振動への橋渡し 57
3 原子軌道と確率密度 65
3.1 水素原子と極座標 (r, θ, φ) 66
3.2 3 つの量子数 (n, l, m) と角運動量の量子化 68
3.3 s・p・d 軌道の形 77

3.4 確率密度 $|\psi|^2$ と節（ノード） 82
3.4.1 実応用：軌道の形が材料の性質を決める 94
4 多電子原子とスピン 99
4.1 軌道近似（一電子近似） 100
4.2 スピンとパウリの排他原理、電子配置 104
4.3 遮蔽効果とスレーター則、有効核電荷 116
4.4 周期律のトレンド（原子半径・イオン化エネルギー） 120
4.4.1 実応用：電気陰性度と機能性材料 124
5 化学結合と LCAO 近似 129
5.1 結合の駆動力＝運動エネルギーの低下（非局在化） 130
5.2 ビリアル定理 $2\langle T\rangle = -\langle V\rangle$ と平衡状態のエネルギー分配（発展） 136
5.3 LCAO 近似の考え方：AO を足し合わせて MO を作る 138
5.4 積分の物理的意味：重なり積分 S・クーロン積分 α・共鳴積分 β 142
5.4.1 実応用：共鳴積分 β が決めるバンド幅と非局在化 149
5.5 係数 c_A, c_B の決め方と変分原理 150
第 I 部 総合演習 A 155
6 変分法と永年方程式 161
6.1 係数を決める原理：変分原理 $E[\psi] \geq E_0$ 162
6.2 LCAO から永年方程式へ：行列形式と固有値問題 167
6.3 H_2：結合性/反結合性軌道 $E_\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$、$\sigma/\sigma^*$ 172
6.3.1 実応用：谷底探しとしての構造最適化 178
6.3.2 多電子分子へ：ハートリー・フォック法と自己無撞着場（発展） . 179
7 二原子分子の MO ダイアグラム 185
7.1 等核二原子（N_2・O_2）：軌道順序・結合次数・HOMO/LUMO の命名・O_2 の常磁性 186
7.1.1 原子軌道をどう組み合わせるか 186
7.1.2 軌道の順序と s–p 混合 188
7.1.3 結合次数を数える 189
7.1.4 HOMO と LUMO を名づける 190
7.1.5 O_2 の常磁性 192
7.1.6 実応用：磁性と結合の強さを設計に使う 193
7.2 異核二原子（CO・HF）：対角項の差と軌道係数の偏り（極性） 195

7.2.1 対角項の差が極性を生む 195
7.2.2 どちらの原子へ偏るか 197
7.2.3 極限としての等核とイオン結合 199
7.3 多原子分子への橋渡し：σ 骨格と混成軌道 202
7.3.1 混成軌道と分子軌道は同じ電子分布の二つの読み方（発展） 207
8 ヒュッケル法 211
8.1 π 電子近似と分子トポロジーの行列化 212
8.2 永年行列式 = 0 とエネルギー準位（エチレン） 214
8.3 固有ベクトルから電子密度・結合次数（ブタジエン） 218
8.3.1 電子密度と結合次数 219
8.3.2 ヘテロ原子を含む π 系 225
8.4 HOMO–LUMO ギャップとフロンティア軌道（第 II 部への予告） 226
8.4.1 実応用：ヒュッケル法が支える分子設計の第一勘 228
第 I 部のまとめ 233
第 I 部 総合演習 B 237
付録 A　数学的準備 243
A.1　三角関数・微分方程式・一次近似（第 1・2・7・9・13 章） 243
A.2　複素数・極座標（第 3・10 章） 245
A.3　線形結合・行列・固有値・偏微分（第 5〜9・11・12・14 章） 247
A.4　光のエネルギーと波長（第 1・3・12・14 章） 253
A.5　ボルツマン因子（第 13 章） 254
付録 B　記号・物理定数一覧 255
B.1　記号一覧 255
B.2　物理定数 257
演習問題の解答 259
第 1 章 259
第 2 章 262
第 3 章 266
第 4 章 269
第 5 章 272
第 I 部 総合演習 A 274
第 6 章 277

第 7 章 280
第 8 章 283
第 I 部 総合演習 B 286
参考文献 291
物理化学・量子化学の基礎 291
分子軌道で反応を読む 292
色・材料・計算への接続 292
改訂履歴 295
索引 299

第 I 部

原子・分子の電子構造

第 I 部では、厳密に解ける模型から出発し、段階的に近似を導入して現実の分子へ迫ります。原子軌道・分子軌道・ヒュッケル法を経て、第 II 部の物差しとなる HOMO–LUMO ギャップへ至ります。

1

第 1 章

量子論とシュレディンガー方程式

花火の赤はストロンチウム、緑はバリウム、黄はナトリウム。高校の化学で学んだ炎色反応は、元素ごとに決まった色の光を出す現象です（図 1-1）。同じ元素なら、いつどこで燃やしても同じ色が出ます。街のネオンサインの橙赤色も、ネオンという一つの元素が出す決まった色です。この「決まった色」は、原子の中の電子のエネルギーがとびとびの値しかとれないことの現れなのですが、19 世紀末の物理学には、それを説明する言葉がありませんでした。



図 1-1　金属塩のメタノール溶液を燃やした炎です。左から Li・Sr・Ca・Na・Ba・B（ホウ酸トリメチル）・Cu・Cs・K で、炎の色は元素ごとに決まっています。（写真: Hegelrast, “Coloured flames of methanol solutions of metal salts and compounds”, Wikimedia Commons, CC BY-SA 4.0）

もっとも単純な原子である水素を放電管で光らせ、その光をプリズムで分けると、虹のような連続した帯ではなく、赤・青緑・青・紫のわずか 4 本の線だけが現れます。同じころ、金属に光を当てると電子が飛び出す現象（光電効果）や、熱した物体が放つ光の色の分布（黒体放射）も、古典物理の予言と食い違っていました。これらのほころびは、やがて「エネルギーはとびとびの値しかとれない」というまったく新しい世界観へとつながります。本章では、このほころびから出発して、本書全体の支配

方程式であるシュレディンガー方程式にたどり着きます。これは、原子や分子の電子構造を計算で読み解いていく出発点です。

この章のねらい

なぜ古典物理では原子・分子を説明できないのかを知り、支配方程式であるシュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ に至る流れと、本書全体の構成（段階的な近似）を掴みます。あわせて、波動関数 ψ・演算子・固有値という、以降すべての章で使う共通言語を身につけます。高校で学んだ電子殻や電子雲が、この言葉でどう言い直されるかも確かめます。
この章を終えると、次のことができるようになります。

- **量子化の事実**：線スペクトル・光電効果・黒体放射を $E = h\nu$ の一言で説明できる（章末問題 概念 1、数理 3・4）
- **ド・ブロイ波長**：$\lambda = h/p$ を計算し、電子が原子スケールで波として振る舞う理由を桁で言える（章末問題 数理 1・2、応用 1）
- **固有値問題**：$\hat{H}\psi = E\psi$ を演算子・固有関数・固有値の言葉で説明し、与えられた関数が固有関数か判定できる（章末問題 概念 3、数理 5・6）
- **波動関数と確率密度**：ψ と $|\psi|^2$ を区別し、どちらが直接測れる量かを言える（章末問題 概念 4・6）

1.1　古典物理の破綻（水素原子スペクトル・光電効果・黒体放射）

19 世紀末の物理学は、力学（ニュートン）と電磁気学（マクスウェル）でほとんどの現象を説明できる、完成した学問に見えていました。ところが原子スケールの三つの現象が、その足元を崩します。ここでは、化学にいちばん近い水素原子のスペクトルから見ていきます。歴史の順序とは逆になりますが、この順のほうが高校の化学とつながりやすいからです。

水素原子の線スペクトル

光は波（電磁波）で、波長が色を決めます。二つの波が重なると強め合ったり打ち消し合ったりして縞模様を作る（干渉・回折）のも、波の性質です。光をプリズムで波長ごとに分けたものをスペクトルと呼びます。白熱電球の光は切れ目のない虹にな

りますが、ナトリウムの炎は黄色の線 1 本、水素の放電管は 4 本の線だけになります（図 1-2）。炎色反応の色が元素ごとに決まっているとは、出てくる光の波長が決まっているということです。ここからは、電子を 1 個しかもたない、いちばん単純な原子である水素で、この線の意味を調べます。

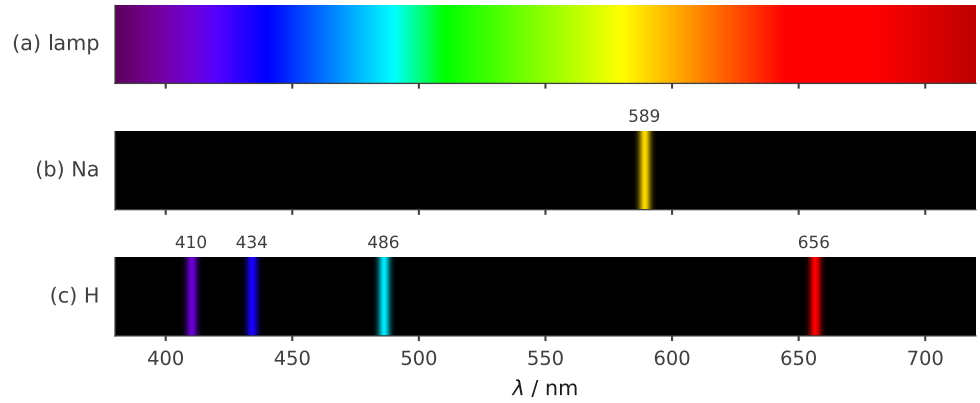


図 1-2　連続スペクトルと線スペクトルの対比です。横軸は波長 λ で、分光器をのぞいたときの見え方を帯で示します。(a) 白熱電球の光は切れ目のない連続スペクトルです。(b) ナトリウムの炎は 589 nm の黄色の線が目立ち、これが炎色反応の黄色です。(c) 水素の放電管は可視部に 656、486、434、410 nm の 4 本の線だけを出します。線の太さは見やすくするためのもので、実際の線はずっと細く見えます。

水素ガスを放電させると、連続的な虹ではなく、決まった波長の光だけがとびとびに現れます。古典的な原子模型では、核のまわりを回る電子は電磁波を出しながらエネルギーを失い（電磁気学によれば、円運動のように向きを変えながら動く電荷は電磁波を放ちます）、らせんを描いて核へ落ち込むはずで、そもそも原子が安定に存在できません。この問いには、第 2 章 の不確定性原理で答えます。観測される線スペクトルは、原子内の電子のエネルギーがとびとびの値（準位）しかとれず、準位間を移るときにその差 $\Delta E = h\nu$ に等しい光を出し入れしていることを示していました。ここで h はプランク定数、ν は光の振動数（1 秒あたりに波が振動する回数、単位 Hz）です（ν はギリシャ文字のニューで、速さの v とは別の文字です）。電子を上の準位へ移すのは、放電や炎の熱です。エネルギーを受け取って上の準位へ移ることを **励起**（excitation）と呼び、励起された電子が下の準位へ落ちるときに光が出ます。図 1-3 に、水素原子の準位と可視部の輝線（バルマー系列）の対応を示します。上の準位から $n = 2$ へ落ちるたびに、準位差に応じた決まった波長の光が 1 本ずつ現れます。$n = 1$ へ落ちる遷移もありますが、準位の差が 10 eV を超え、出る光は紫外線（波長約 122 nm 以下）なので目には見えません。

図の準位に番号をつけている整数 n は、高校の化学で学んだ電子殻にあたります。$n=1$ が K 殻、$n=2$ が L 殻、$n=3$ が M 殻です。1913 年、ボーア（Bohr）は「電子はとびとびの軌道だけを回る」と **仮定** して、この 4 本の線の波長を見事に言い当てました。ただしボーアの模型は、なぜ軌道がとびとびなのかを説明できません。本章の終わりに登場するシュレディンガー方程式は、その理由を仮定なしに **導き** ます。とびとびの整数が方程式から現れる仕組みは次章のいちばん単純な模型で目の当たりにし、第 3 章では水素原子でも同じ仕組みが働くことを確かめます（水素原子の準位の式そのものは、導出が長くなるので結果を使います）。

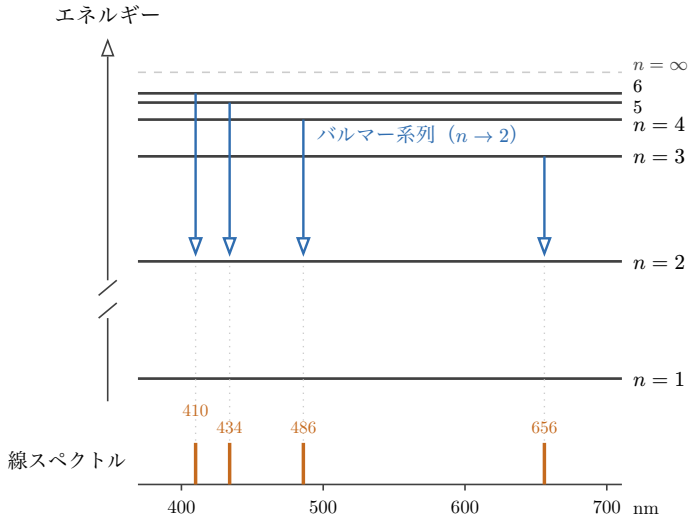


図 1-3　水素原子のエネルギー準位（$n=1,2,3,\ldots$、上ほど高い）と線スペクトルの対応です。$n=3,4,5,6$ から $n=2$ へ落ちる遷移（青の矢印）が、可視部の 4 本の輝線（656、486、434、410 nm、橙）を生みます。準位の間隔は上へ行くほど狭まり、輝線は短波長側へ詰まっていきます。

光電効果

金属に光を当てると電子が飛び出します（図 1-4）。光は干渉の縞をつくるので波だと考えられていました（高校物理のヤングの実験）。光を波と考えると、波が運ぶエネルギーは明るさ（振幅）で決まり、連続に少しずつ届くはずです。波の予想と実験の結果を 表 1-1 に並べます。3 行とも予想が外れます。1 行目は 図 1-5 の (a)、2・3 行目は (b) のグラフで確かめられます。

この結果から読み取れることを、表の行の順にたどってみましょう。第一に、光を強くすると、飛び出す電子の **数** は増えますが、電子 1 個のエネルギーは変わりません。第二に、振動数の低い光は、どれだけ強く、どれだけ長く当てても電子を出せません。電子は光のエネルギーを少しずつためて飛び出すのではなく、**一度に** 受

け取った量だけで、飛び出せるかどうかが決まっているのです。第三に、振動数を上げると、飛び出す電子 1 個のエネルギーが増えます。その一度に受け取る量は、光の振動数で決まり、強さでは決まらないのです。まとめると、光のエネルギーは、振動数で決まる大きさの「かたまり」で、1 個ずつ電子に渡されます。光を強くするとは、かたまりの数を増やすことです。一つ二つと数えられるかたまりとしてふるまうこと、これが光を粒とみなす理由です。1905 年、アインシュタイン（Einstein）はこのかたまりを、$E = h\nu$ のエネルギーをもつ粒（光子）と考えて説明しました。光子 1 個がエネルギーをそっくり電子 1 個に渡すと考えれば、飛び出す電子の運動エネルギー（いちばん浅い所にいた、いちばん速い電子の値）は

$$E_{\mathrm{kin}} = h\nu - W \tag{1.1}$$

です。W は仕事関数と呼ばれ、電子を金属から引き出すのに要する最小のエネルギーです。E_{kin} を ν に対して描くと傾き h の直線になり、横軸との交点がしきい振動数 $\nu_0 = W/h$ で、それより低い振動数の光では電子は飛び出しません（図 1-5 (b)）。光子 1 個のエネルギーと仕事関数を、具体的な数値で比べてみましょう（図 1-6）。仕事関数が 2.3 eV の金属に赤い光（700 nm）を当てると、光子 1 個のエネルギーは約 1.8 eV で W に届きません。光を強くしても、届かない光子が増えるだけなので、電子は出ません。紫の光（400 nm）なら光子 1 個が約 3.1 eV で W を超え、余りの約 0.8 eV が電子の運動エネルギーになります。干渉は光が波であることを、光電効果は光が粒でもあることを示しています。光は波であると同時に粒でもある、という二重性が見えてきます。

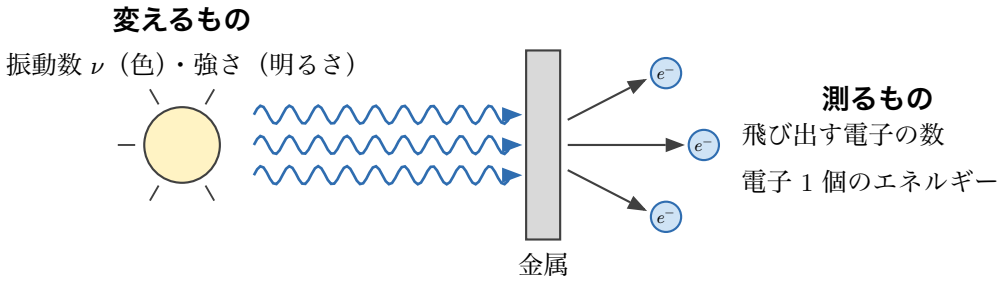


図 1-4　光電効果の実験です。光源から金属板に光を当て、飛び出す電子を調べます。変えるのは光の振動数 ν（色）と強さ（明るさ）、測るのは飛び出す電子の数と、電子 1 個の運動エネルギーです。

表 1-1　光電効果で、光を波と考えたときの予想と、実験の結果です。

試したこと	光が波なら（予想）	実験の結果
光を **強く** する	電子 1 個のエネルギーが増える	**変わらない**（増えるのは電子の数）
振動数 の低い光を、強く当てる	ためて、いずれ電子が出る	**どれだけ強くしても出ない**
振動数 を上げる	関係ないはず（明るさで決まる）	電子 1 個のエネルギーが **増える**

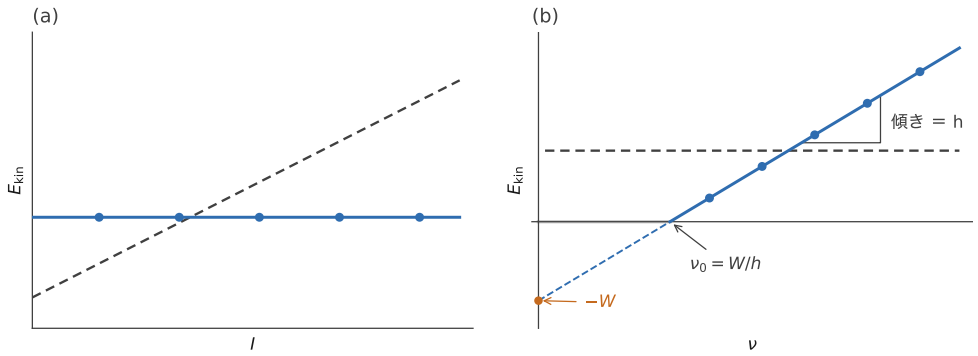


図 1-5　光電効果で飛び出す電子 1 個の運動エネルギー E_{kin} です。破線は光を波と考えたときの予想、実線と点は実験の結果です。(a) 光の強さ I を変えたとき（振動数はしきい値より上で一定）。波なら強いほど E_{kin} が大きいはずですが、実験では一定です。(b) 光の振動数 ν を変えたとき。波なら振動数によらないはずですが、実験ではしきい振動数 ν_0 より高い振動数でだけ電子が出て、その先は傾き h の直線に乗ります。直線を負側へ延ばした切片（橙）が $-W$ で、仕事関数を読み取れます。

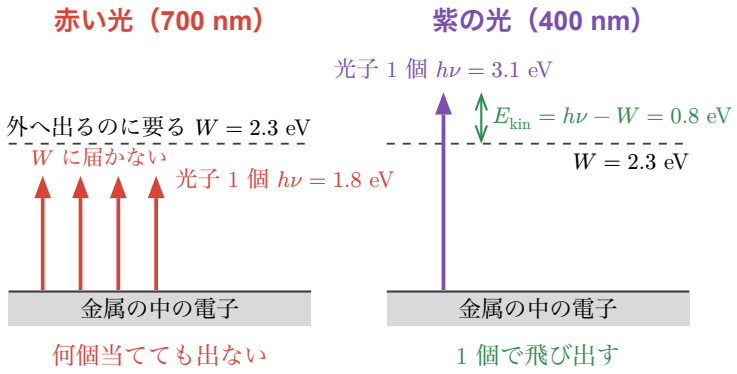


図 1-6　光子 1 個のエネルギー $h\nu$ と仕事関数 W の比較です。縦はエネルギーで、灰色が金属の中の電子、破線が電子を金属の外へ引き出すのに要る W（ここでは 2.3 eV、ナトリウム程度）です。(左) 赤い光（700 nm）の光子は 1 個 1.8 eV で、何個当てても 1 個ずつでは W に届かず、電子は出ません。(右) 紫の光（400 nm）の光子は 1 個 3.1 eV で W を超え、余った分が電子の運動エネルギー $E_{\mathrm{kin}} = h\nu - W$ になります。

黒体放射

光のエネルギーが $h\nu$ の塊だという考えは、実はそれより前の 1900 年に、プランク（Planck）が別の現象で持ち出したものでした。熱した物体が放つ光のエネルギーを波長ごとに分けて測ると、ある波長で最大になり、それより短い波長では急に弱くなる山型の曲線になります。ところが古典論で計算すると、波長が短いほど放射が際限なく強くなり（発散し）、実測とまったく合いません。この食い違いを「紫外破綻」と呼びます。プランクは、光のエネルギーが

$$E = h\nu \tag{1.2}$$

という最小単位の整数倍でしかやりとりできない、と仮定することで、この矛盾を解消しました（図 1-7）。これが「エネルギーはとびとびの塊（量子）として授受される」という、量子論の最初の一歩です。

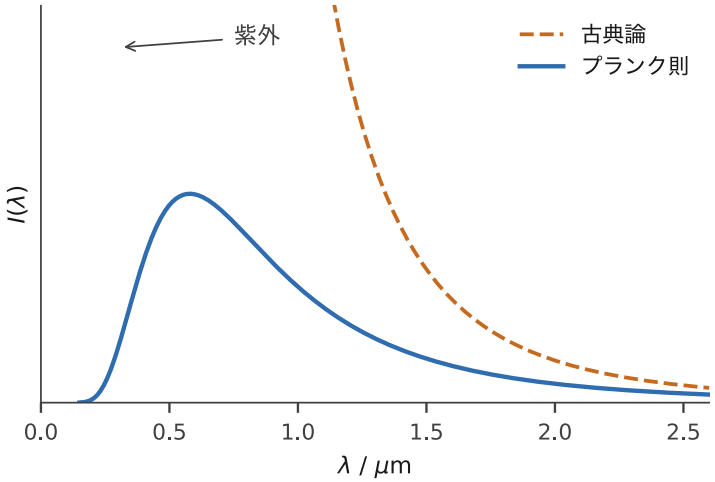


図 1-7　黒体放射のスペクトルです。横軸は波長 λ、縦軸は放射強度 $I(\lambda)$ です。プランク則（青の実線）は山型になりますが、古典論（橙の破線）は短波長側で際限なく発散し、実測と食い違います（紫外破綻）。

この三つに共通するのは、**エネルギーがとびとび（量子化されている）**という事実です。古典物理はエネルギーを連続量とみなすため、原理的にこれを説明できません。波のはずの光が、粒でもある。それなら、粒のはずの電子も波ではないか。この直感に反するふるまいを扱うには、新しい力学が必要でした。それが量子力学で、次節の物質波を経て、本章の終わりのシュレディンガー方程式に至ります。

光子のエネルギーを化学で使う単位に直す

$E = h\nu$ は、光の速さ $c = \lambda\nu$ を使えば、波長で $E = hc/\lambda$ とも書けます（付録 A.4）。原子や分子の世界では、エネルギーの単位に電子ボルト（eV。電子 1 個を 1 V の電位差で加速したときに得るエネルギーで、$1\ \mathrm{eV} = 1.60 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$）を使うと数値が扱いやすく、波長を nm で測れば $E\ [\mathrm{eV}] \approx 1240/\lambda\ [\mathrm{nm}]$ と換算できます（1240 は hc を eV と nm の単位で表した数です）。たとえば緑色の光（500 nm）の光子 1 個は約 2.5 eV です。化学でなじみのある 1 mol あたりに直すと、$1\ \mathrm{eV} \approx 96.5\ \mathrm{kJ/mol}$（$1.60 \times 10^{-19}$ J にアボガドロ定数を掛けた値）なので約 240 kJ/mol になります。これは Cl–Cl 結合の結合エネルギー（約 240 kJ/mol）と同じ程度です。高校で学んだ「塩素に光を当てると反応が始まる」という事実は、可視光の光子 1 個が結合 1 本を切れるだけのエネルギーを運んでいる、というこの計算そのものです（赤外線や紫外線と並べた比較は、節末の発展で見ます）。水素の赤い線（656 nm）なら約 1.9 eV で、図 1-3 の $n = 3$ と $n = 2$ の準位差がこの値です。

ここで、「とびとび」には二つの意味があることに注意してください。一つは、光のエネルギーが光子 1 個ずつの塊でやりとりされること。もう一つは、原子の中の電子の準位がとびとびであることです。白熱電球の虹も光子でできていますが、光子 1 個のエネルギーは波長しだいでどんな値もとれるので、スペクトルは切れ目なく続きます。水素の光が線になるのは、光が粒だからではなく、原子の準位がとびとびだからです。

> **要点**
>
> 古典物理の破綻を貫く鍵は、エネルギーの量子化 $E = h\nu$ です。線スペクトル・光電効果・黒体放射はすべて、エネルギーが連続ではなくとびとびの塊としてやりとりされる、という一点から説明されます。

発展　光子のエネルギーの目盛り：赤外・可視・紫外と化学結合　試験の範囲外

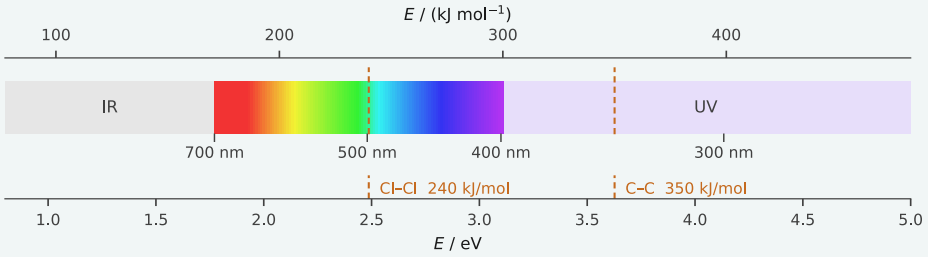


図 1-8　光子 1 個のエネルギーを並べた目盛りです。下の目盛りは eV、上の目盛りは 1 mol あたりの kJ/mol（1 eV ≈ 96.5 kJ/mol）です。帯は光の波長域で、左の灰色が赤外線（IR）、中央が可視光、右の淡い紫が紫外線（UV）です。帯の下の波長は E [eV] ≈ 1240/λ [nm] の位置に置いてあります。橙の破線は化学結合 1 本を切るのに要るエネルギーで、可視光の光子 1 個は Cl–Cl 結合と、紫外線の光子 1 個は C–C 結合と同じ程度かそれ以上のエネルギーを運びます。

光子 1 個のエネルギーを、光の波長域ごとに化学結合と並べてみましょう（図 1-8）。可視光（400〜700 nm）の光子 1 個は約 1.8〜3.1 eV、1 mol あたり約 170〜300 kJ/mol で、Cl–Cl 結合（約 240 kJ/mol）のような弱めの結合と同じ程度です。紫外線（たとえば 300 nm で約 4.1 eV、約 400 kJ/mol）になると、C–C 結合（約 350 kJ/mol）も切れるだけのエネルギーを光子 1 個が運びます。日焼けやプラスチックの劣化が紫外線で起こるのはこのためです。逆に赤外線の光子 1 個では結合は切れず、赤外線は分子を振動させる（第 2 章 の分子振動）だけです。

1.2　物質波とド・ブロイ波長 $\lambda = h/p$

光が波と粒の二つの顔をもつなら、逆に「粒」だと思っていた電子も波の顔をもつのではないか。1924 年、ド・ブロイ（de Broglie）はこの大胆な発想を提案しました。

議論に入る前に、この節と次節で使う高校物理の式を三つ、まとめて確かめておきます。

- 光の波長 λ と振動数 ν の関係 $c = \lambda\nu$。c は光の速さです。
- 運動量 $p = mv$。質量 m の粒子が速さ v で動くときの「勢い」です。
- 運動エネルギー $E_{\mathrm{kin}} = 1/2\, mv^2$。これは運動量で書き直せます。$v = p/m$ を代入すると $E_{\mathrm{kin}} = p^2/(2m)$ です。量子力学では速さより運動量を使うので、以降はこの形を使います。

求めたいもの は、運動する粒子に付随する波の波長です。光子については、エネルギー $E = h\nu$ に加えて、光がエネルギー E に応じた運動量 $p = E/c$ を運ぶこと（電磁波の運動量。光を当てた面が受ける圧力として測れます）が知られていました。この二つと $c = \lambda\nu$ を組み合わせると $p = E/c = h\nu/c = h/\lambda$ の関係が成り立ちます。ド・ブロイは、この $p = h/\lambda$ を光子だけの特権とせず、質量をもつ粒子にもそのまま当てはめようと考えます。そこで波長について解くと、

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \tag{1.3}$$

が得られます。これを **ド・ブロイ波長**（de Broglie wavelength）と呼びます。運動量 p の大きい（速く・重い）粒子ほど、波長は短くなります。

この波長がどれほど小さいかを見ておきましょう。日常の物体、たとえば時速 150 km （$v \approx 42$ m/s）で飛ぶ質量 0.15 kg の野球ボールでは、

$$\lambda = \frac{h}{mv} \approx \frac{6.6 \times 10^{-34}}{0.15 \times 42} \approx 1 \times 10^{-34}\ \text{m} \tag{1.4}$$

となり、原子の大きさ（10^{-10} m）よりはるかに小さく、波の性質はまったく現れません。だからボールは粒として振る舞います。ところが電子のように軽い粒子では話が変わり、波長が原子スケールに達して、波としての性質が前面に出ます。

実際、電子を結晶に当てると、光の回折（波が障害物の縁で回り込み、重なり合って縞を作る現象）とそっくりの縞模様（回折パターン）が現れます（図 1-9）。これは 1927 年に、ダビソンとガーマー（ニッケルの結晶で反射させる実験）と、トムソン（薄い金属の膜を通り抜けさせる実験。図 1-9 と同じ型）によって確かめられ、電子が波として振る舞う何よりの証拠になりました。今日の **電子顕微鏡** は、まさにこの短いド・ブロイ波長を使って、可視光では見えない微細な構造を見る道具です。加速電圧を上げて電子の運動量 p を大きくすれば λ が短くなり、分解能が上がります。この指針はそのまま $\lambda = h/p$ から読めます。物質波は、材料観察の現場を支える実体です。重く速い粒子と軽い電子とのこの対比を、図 1-10 にまとめておきます。

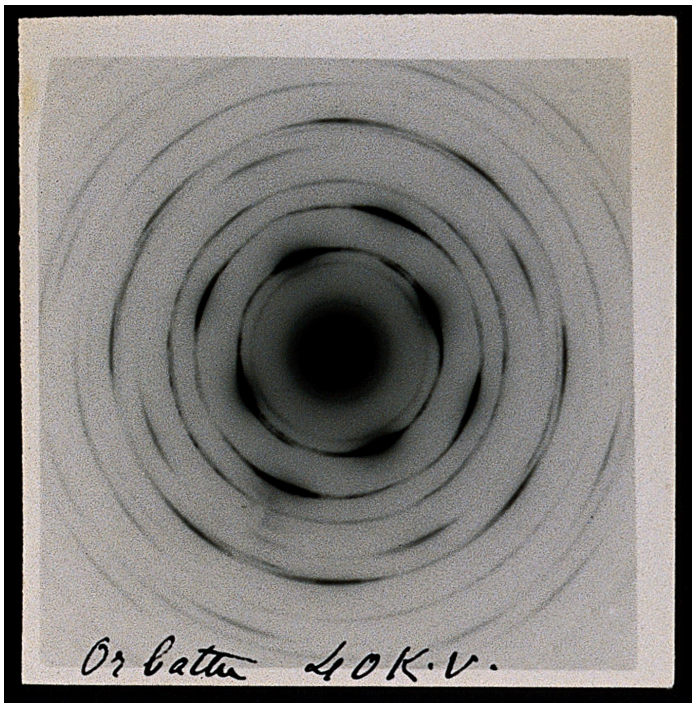


図 1-9　金箔に電子線を当てて撮影された電子回折写真です。写真の黒い部分が電子の当たった場所で、中心の黒い部分はまっすぐ通り抜けた電子、そのまわりの同心円の縞は、金箔の中の無数の小さな結晶で回折した電子が作る模様です。X 線を結晶に当てたときの回折写真とそっくりで、電子が波として振る舞う直接の証拠になります。加速電圧は 40 kV で、ド・ブロイ波長は約 6 pm（次の例題の 100 V のときの約 20 分の 1）です。（写真: J.-J. Trillat, “Diffraction of electrons on microcrystallitic crystals or powders; beaten gold”, Wellcome Collection, CC BY 4.0）

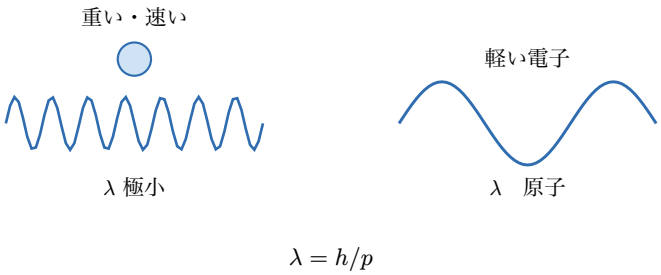


図 1-10　波長と粒子性の対比です。重く速い粒子は波長が極小で粒として振る舞い（左）、軽い電子は波長が原子スケールに達して波が現れます（右）。

定義：ド・ブロイ波長

運動量 $p = mv$ をもつ粒子には、波長 $\lambda = h/p$ の波が付随します。粒子が軽く遅いほど波長は長く、波の性質が顕著になります。電子はこの波長が原子スケールになるため、波として振る舞います。

例題：電子のド・ブロイ波長

電圧 $V = 100\ \mathrm{V}$ で加速された電子（$m = 9.11 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$、電荷の大きさ $e = 1.60 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$）のド・ブロイ波長 λ を求め、原子の大きさ（約 $0.1\ \mathrm{nm}$）と比べましょう。

まず、運動量を求めます。電荷 e の電子が電位差 V で加速されると eV の仕事を受けるので、得る運動エネルギーは $E_{\mathrm{kin}} = eV$ です（これが電子ボルトの定義で、$V = 100\ \mathrm{V}$ なら $E_{\mathrm{kin}} = 100\ \mathrm{eV}$ です）。これが $E_{\mathrm{kin}} = p^2/(2m)$（この節の冒頭で確かめた書き換え）に等しいので、運動量は

$$p = \sqrt{2meV} \tag{1.5}$$

となります。数値を入れると

$$p = \sqrt{2(9.11\times10^{-31})(1.60\times10^{-19})(100)} \approx 5.4 \times 10^{-24}\ \ \mathrm{kg\cdot m/s} \tag{1.6}$$

です。

次に、波長を求めます。ド・ブロイの式 $\lambda = h/p$ に $h = 6.63 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}$ を入れると

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.63\times10^{-34}}{5.4\times10^{-24}} \approx 1.2 \times 10^{-10}\ \mathrm{m} = 0.12\ \mathrm{nm} \tag{1.7}$$

が得られます。これは原子の大きさ（約 $0.1\ \mathrm{nm}$）とほぼ同じで、電子が結晶に当たると回折を起こす理由がよくわかります。電圧を上げて p を大きくすれば λ は短くなり、電子顕微鏡の分解能が上がります。まさに $\lambda = h/p$ が効いています。

1.3　シュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$（演算子・波動関数・固有値）

電子が波なら、その波を記述する方程式があるはずです。1926 年、シュレディンガー（Schrödinger）はその方程式を書き下しました。本書全体で使う式なので、その意味を一つずつ丁寧に見ていきます。

式に入る前に、身近な波で見通しをつけておきます。ギターの弦のように両端を固定した波は、どんな形でも立てるわけではありません。閉じ込められた波は端で跳ね返り、行きの波と戻ってきた波が同じ場所で重なります。重なった波は、前節の電子回折の縞と同じように、強め合ったり打ち消し合ったりします。往復しても山と山がそろう波は強め合って残り、そろわない波は往復を重ねるうちに打ち消し合って消えます。こうして、半波長の整数倍が弦の長さにちょうど合う波だけが、時間がたっても形の変わらない **定在波** として残ります。$1, 2, 3, \ldots$ という番号と節の数は、誰かが決めたものではなく、端を固定したことから自然に出てきます。原子の中の電子も、核の引力で狭い範囲に閉じ込められた波です。しかもその範囲は、前節で求めた電子の波長（約 0.1 nm）と同じくらいしかないので、入る定在波は数えるほどで、とびとびがはっきり現れます。1.1 節で電子殻の番号にあたると述べた整数 n は、この定在波の番号ではないか。これが本章から第 3 章までの見通しです。次章で、式を使って確かめます（第 2 章 の 図 2-6）。

まず、電子の状態を表すのが **波動関数**（wave function）$\psi(x)$ です。弦の定在波が位置 x ごとの揺れ $y(x)$ で表せるのと同じように、電子の波も位置 x の関数で表します（図 1-11）。波が一つの波長をもつとき、その波長が前節のド・ブロイ波長 $\lambda = h/p$ です。ただし ψ は、それ自体は直接測れる量ではありません。測れるのはその絶対値の 2 乗

$$|\psi(x)|^2 \tag{1.8}$$

で、これは「位置 x の近くで粒子を見つける確率の密度」を表します。波動関数は「どこに電子がいるか」を確率としてしか語らない、というのが量子力学の根本的な立場です。測る前の粒子は、特定の一点にいるとは言えません。言えるのは、どこに見つかりやすいかが $|\psi|^2$ に従って空間に広がっている、ということです（電子そのものがちぎれて広がっているのではないことは、あとの電子密度の段落で確かめます）。

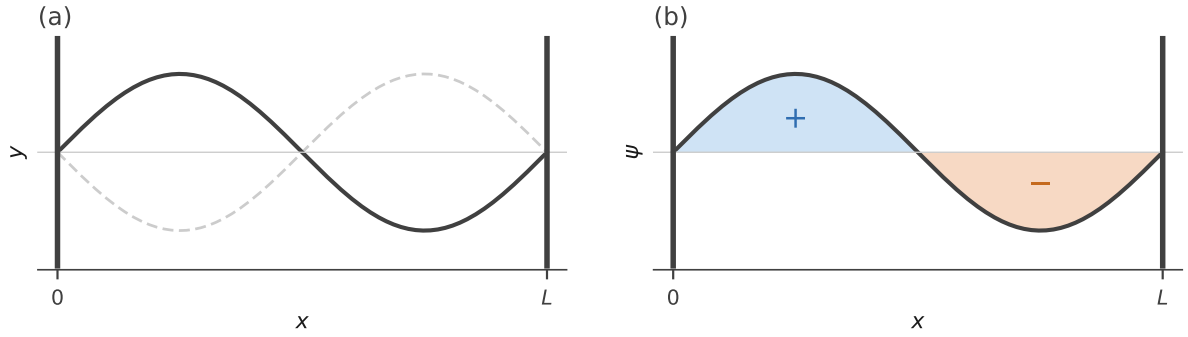


図 1-11　両端を固定した範囲の定在波（$n = 2$）です。(a) 弦の揺れ $y(x)$ で、灰の破線は半周期後の形です。(b) 同じ形の電子の波動関数 $\psi(x)$ で、正の所を青、負の所を橙で塗っています。弦が上下に振れるように、ψ も正と負の値をとります。

> **定義：確率密度**
>
> 波動関数の絶対値の二乗 $|\psi|^2$ は、ある位置に粒子を見いだす確率の密度を表します。ある微小な区間（三次元では微小な体積）のなかに粒子が存在する確率は、$|\psi|^2$ にその区間の長さ（体積）を掛けたもので与えられます（ボルンの規則）。

ここで、初めて学ぶ人が必ず抱く疑問に先に答えておきます。「波」と言うけれど、いったい何が揺れているのか。音の波なら空気が、水の波なら水面が揺れます。しかし波動関数は、そのような目に見える媒質の揺れではありません。ψ が「波」であるというのは、位置とともに正・負（一般には複素数）の値をなめらかに変え、山と谷をもつ、という意味です。この山と谷が、水面の波と同じように重なり合って強め合ったり打ち消し合ったりします。前節の電子回折の縞模様は、まさにこの重ね合わせの現れです。ψ の値そのものに物理的な実体はなく、二乗して初めて確率になる。この点さえ押さえれば、波動関数は「確率の分布を、干渉できる形で書いたもの」と読めます。

では、なぜ ψ の二乗が確率になるのでしょうか。これは何か別の原理から導かれる結果ではなく、量子力学の約束（ボルンの規則）で、実験と合うことで確かめられています。その代表が、電子の二重スリット実験です。電子源から電子を 1 個ずつ、並んだ二つの細いすき間（二重スリット）に通し、その先のスクリーンで、電子が届いた位置を記録します（図 1-12）。

結果を見る前に、予想を立てておきましょう（図 1-13）。電子がただの粒なら、まっすぐ進んで、二つのスリットの正面に 2 本の帯ができるはずです。電子がただの波なら、1 個の電子の波が縞の形に薄く広がって写り、点にはならないはずです。

実際の結果は、どちらの予想とも違いました。スクリーンには点が 1 個ずつばらばらに届き（粒の性質）、数が増えると、その点が干渉の縞に並んでいきます（波の性質。図 1-14）。電子は、見つかるときには 1 個まるごと 1 か所に粒として見つかり、どこに見つかりやすいかが波で決まっているのです。

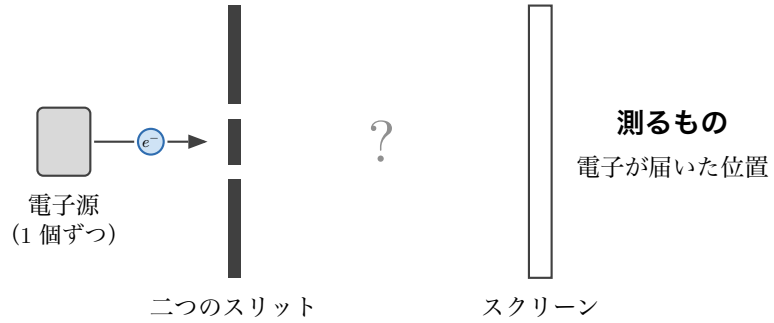


図 1-12　電子の二重スリット実験です。電子源から電子を 1 個ずつ打ち出し、二つのスリットの先のスクリーンで、電子が届いた位置を記録します。

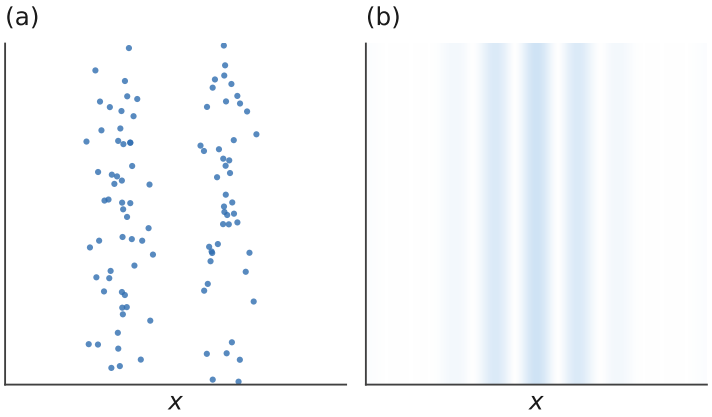


図 1-13　電子を 1 個ずつ 100 個通したとき、スクリーンに写るはずの姿の予想です（スクリーンを正面から見た図）。(a) 電子がただの粒なら、二つのスリットの正面に、点の集まりの帯が 2 本できます。(b) 電子がただの波なら、1 個ずつの電子が縞の形に薄く広がって写り、点にはなりません。

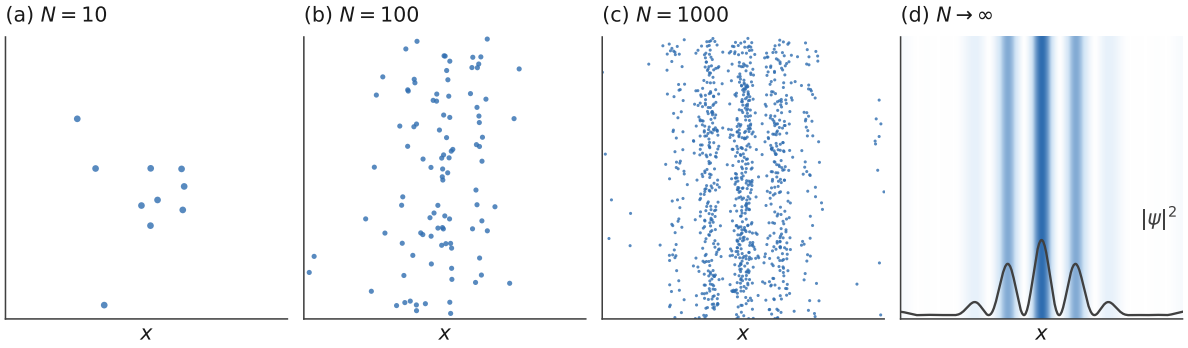


図 1-14　電子を 1 個ずつ二重スリットに通したとき、スクリーンに届く位置の模式図（シミュレーション）です。点 1 つが電子 1 個で、(a) 10 個、(b) 100 個、(c) 1 000 個と増えるにつれて干渉の縞が浮かび上がります。(d) は数を限りなく増やした極限の濃淡と、確率密度 $|\psi|^2$ の曲線です。実際の実験は、外村彰らが 1989 年に行いました。

点が積み重なってできる縞の明暗は、まさに $|\psi|^2$ の大小です（図 1-14 (d)）。電子の波の振幅が ψ なら、電子が見つかる確率は $|\psi|^2$ に比例する、というボルンの規則が、ここで目に見える形になっています（光の明るさと光子の数から、なぜ二乗なのかを納得する筋道は、節末の発展で見ます）。二つのスリットを通った波 ψ が重なり、同じ符号どうしは強め合って明るい縞に、正と負は打ち消し合って暗い縞になります（図 1-15）。確率を足し合わせるだけでは、暗い縞は現れません。波は ψ のまま足し合わせてから二乗する。これが、ψ の符号を捨てられない理由です。

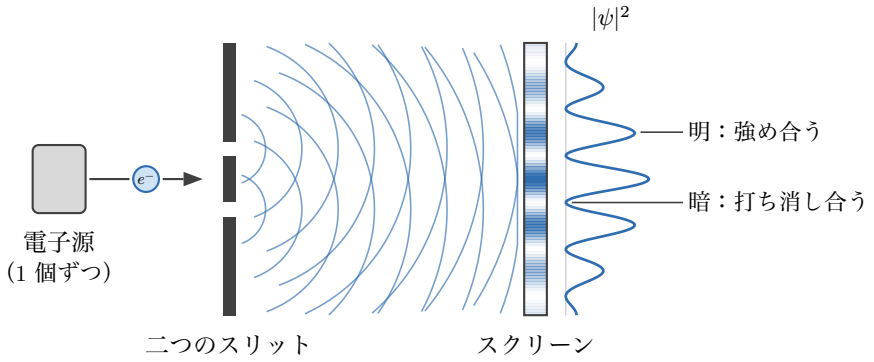


図 1-15　二重スリットの縞のでき方です。二つのスリットを通った波 ψ（青の円弧）が重なり、強め合う所は明るく、打ち消し合う所は暗くなって、スクリーンに縞ができます。右の曲線が縞の明るさ、すなわち $|\psi|^2$ です。

化学では、$|\psi|^2$ をもう一つの言葉でも読みます。**電子密度**（electron density）です。電子 1 個の $|\psi|^2$ は、その場所で電子の雲がどれだけ濃いかを表す量とみなせます。高校で見た電子雲の絵も、結合の極性を表す $\delta+\cdot\delta-$ の偏りも、計算化学のソフトが描く分子の表面も、この電子密度を見ています。ただし、電子 1 個がちぎれて雲

のように薄く広がっているわけではありません。測定すれば、電子はいつも 1 個まるごと、どこか 1 か所に見つかります。同じ測定を何度も繰り返したときの見つかり方の分布が、雲の濃淡になるのです。確率密度は測定の側から、電子密度は分子の側から、同じ $|\psi|^2$ を読んだ二つの言い方で、本書では場面に応じて両方を使います。図 1-16 は、その電子雲の絵がどう描かれるかを示したものです。同じ状態の電子を用意しては位置を 1 回測る、という実験を繰り返し、見つかった位置を点で打っていくと、点が増えるにつれて濃淡が浮かび上がります。電子雲とは、この極限を描いた絵です。

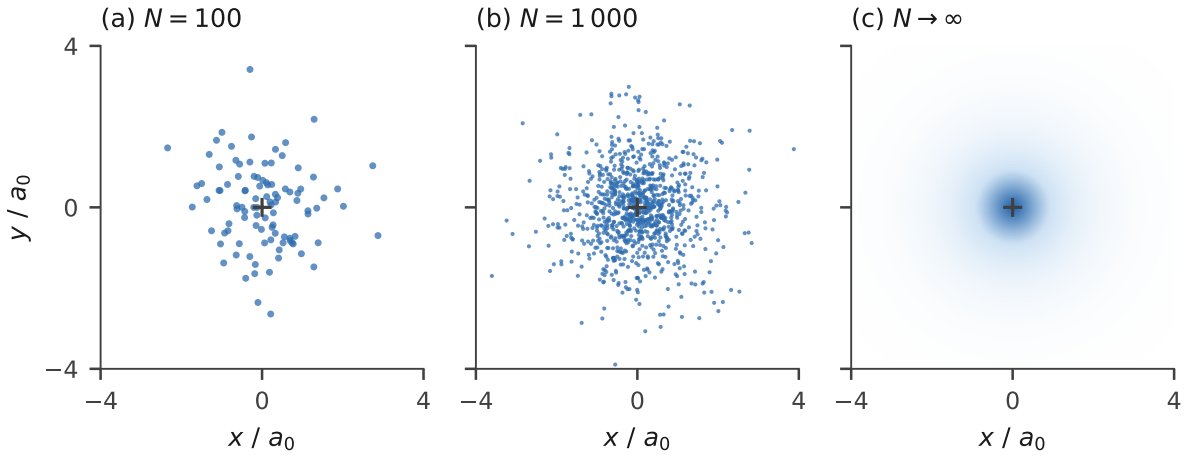


図 1-16　「電子雲」の絵の描かれ方です。1s 状態の水素原子を用意しては電子の位置を 1 回測る、という実験を (a) 100 回、(b) 1 000 回繰り返し、見つかった位置を点で打ちました（xy 面への投影で、a_0 はボーア半径、+ は原子核の位置です）。電子は測るたびに 1 個まるごと 1 か所に見つかりますが、点が増えると濃淡が浮かび上がります。(c) 回数を限りなく増やした極限が確率密度 $|\psi|^2$ の濃淡で、高校の教科書にある電子雲の絵はこれを描いたものです。

もう一つ、粒子は必ずどこかにはいるので、$|\psi|^2$ を全空間にわたって足し合わせる（積分する）と、全確率は 1 になります。

$$\int |\psi(x)|^2 \, \mathrm{d}x = 1 \tag{1.9}$$

これを **規格化**（normalization）と呼び、波動関数の大きさを決める条件になります。次章の箱の中の粒子で、この条件から波動関数の係数を実際に決めます。符号をもつ ψ と、その二乗の面積が確率になる様子を 図 1-17 に示します。確率は $|\psi|^2$ の値（高さ）そのものではなく、区間の幅を掛けた面積で決まります。同じ幅の区間でも、$|\psi|^2$ の大きい山の所と節の近くとでは、粒子の見つかりやすさが大きく違います。

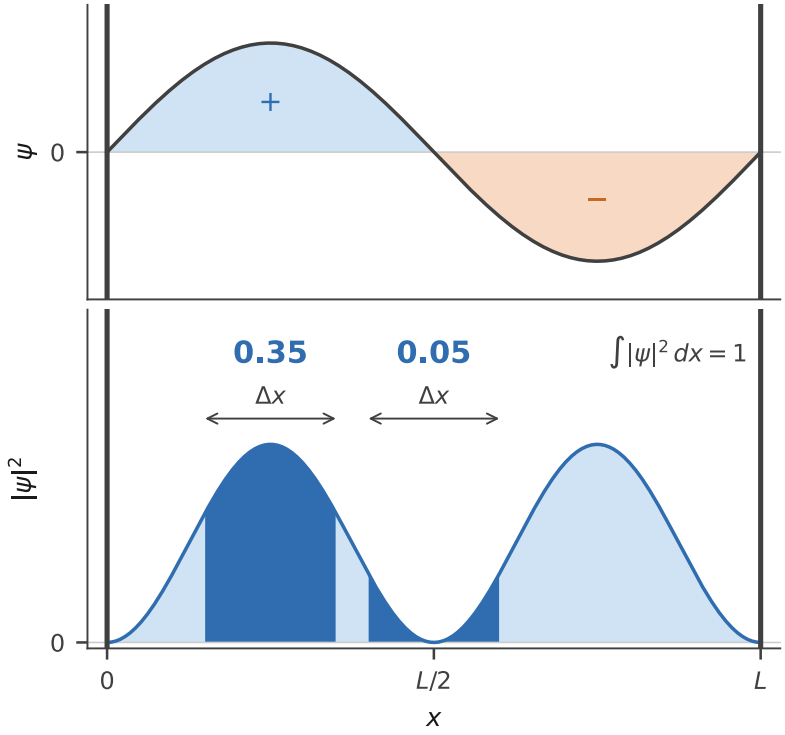


図 1-17　波動関数 $\psi(x)$（上。図 1-11 (b) と同じ $n=2$ の定在波）と確率密度 $|\psi(x)|^2$（下）です。ψ は正（青）と負（橙）に振れますが、二乗すると符号が消えて $|\psi|^2$ はどこでも正になり、節（$x=L/2$）では 0 です。濃い青の 2 本の帯は同じ幅 $\Delta x = 0.2L$ で、帯の面積（上の数字）が、その区間に粒子を見つける確率です。山の帯は約 0.35、節の近くの帯は約 0.05 で、幅が同じでも確率は 7 倍ほど違います。曲線の下の全面積が 1 になることが規格化の条件です。

次に **演算子**（operator）です。演算子とは、関数に対する操作の指示書のことで、「微分せよ」「この数を掛けよ」といった命令をひとまとめにした記号だと思ってください。量子力学では、位置や運動量やエネルギーといった物理量に、波動関数へ作用する演算子（微分や掛け算）を対応させます。とくに全エネルギーに対応する演算子を **ハミルトニアン**（Hamiltonian）$\hat{H}$ と呼びます。$\hat{H}$ は、古典力学のエネルギー $E = p^2/(2m) + V$（運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和。ポテンシャルエネルギーは高校で学んだ位置エネルギーのことです）の運動量 p を演算子に置き換えて作ります。一次元では、古典と量子が次のように対応します。

$$
\begin{aligned}
&\text{古典:} \quad E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \\
&\text{量子:} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x)
\end{aligned}
\tag{1.10}
$$

第 1 項が運動エネルギー、第 2 項がポテンシャル $V(x)$ です。$\hbar = h/(2\pi)$ は換算プランク定数で、以降この記号を使います。

運動エネルギーがなぜ「二階微分」で表されるのかは、前節のド・ブロイ波長からたどれます。波長 λ の波を $\psi = \sin(kx)$ と書くと、$k = 2\pi/\lambda$ は波の細かさ（波数）で、二回微分すると $\psi'' = -k^2\psi$ となります（付録 A.1）。一方、ド・ブロイの関係 $p = h/\lambda = hk/(2\pi) = \hbar k$ を運動エネルギー $p^2/(2m)$ に入れると $\hbar^2k^2/(2m)$ です。そこで $k^2\psi$ を $-\psi''$ で置き換えれば、運動エネルギーは ψ に $-(\hbar^2/2m)\mathrm{d}^2/\,\mathrm{d}x^2$ を作用させたものになります。細かく振動する波ほど（k が大きいほど）運動エネルギーが大きい、という対応が、この演算子の中身です。

置き換えるのは、正確には運動量 p です。置き換え先は $-i\hbar\,\mathrm{d}/\,\mathrm{d}x$（$i$ は虚数単位、$i^2 = -1$）で、位置エネルギーはそのままです。これを 2 回続けると $(-i\hbar)^2\mathrm{d}^2/\,\mathrm{d}x^2 = -\hbar^2\mathrm{d}^2/\,\mathrm{d}x^2$ で上の二回微分の形に一致し、本書で使うのはこの 2 乗の形だけです（置き換えの出どころは節末の発展で見ます）。

この $\hat{H}$ を使うと、電子の許される状態とエネルギーは、次の **時間に依存しないシュレディンガー方程式**（time-independent Schrödinger equation）で決まります。「時間に依存しない」と断るのは、本書がエネルギーが一つに決まった状態（**定常状態**）だけを扱うからです。定常状態とは、電子の分布 $|\psi|^2$ が時間とともに変わらない状態のことです。弦でいえば、時間がたっても形の変わらない定在波にあたります。時間は式に現れず、位置だけの関数 $\psi(x)$ を考えれば済みます。

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{1.11}$$

この式の構造に注目してください。左辺は「波動関数 ψ に演算子 $\hat{H}$ を作用させる」、右辺は「同じ ψ に定数 E を掛ける」。つまり **$\hat{H}$ を作用させても形が変わらず、定数倍になるような特別な ψ** を探せ、という要求です。数学では、このような ψ を **固有関数**、掛かる定数 E を **固有値** と呼び、$\hat{H}\psi = E\psi$ を **固有値問題** と言います。ここで求まる固有値 E こそが、その状態の許されるエネルギーです。$\hat{H}$ は数ではなく操作（微分を含む）なので、$\hat{H}\psi$ は掛け算ではありません。両辺を ψ で割って「$\hat{H} = E$」とすることはできません。

「作用させても形が変わらない」とはどういうことか、いちばん簡単な演算子で確かめておきましょう。二階微分 $\mathrm{d}^2/\,\mathrm{d}x^2$ を $\sin(kx)$ に作用させると、中身の kx を微分した k が微分のたびに前に出て（付録 A.1）

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\sin(kx) = k\cos(kx), \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(k\cos(kx)) = -k^2\sin(kx) \tag{1.12}$$

となります。2 回目の右辺は、もとの $\sin(kx)$ に定数 $-k^2$ を掛けただけです。したがって $\sin(kx)$ は二階微分の固有関数で、固有値は $-k^2$ です。一方、同じ演算子を x^3 に作用させると $6x$ となり、もとの関数の定数倍ではなくなります。x^3 は固有関数ではありません。$\hat{H}\psi = E\psi$ が求めているのは、この意味で「$\hat{H}$ に対して形を保つ」ψ です。さきほど運動エネルギーの演算子が $-(\hbar^2/2m)\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$ だったことを思い出せば、$\sin(kx)$ に対するその固有値は $\hbar^2k^2/(2m)$、すなわち運動量 $\hbar k$ をもつ粒子の運動エネルギーそのものになっています。この「形を保つ」と「形が変わる」の違いを、図 1-18 で曲線として見比べてください。

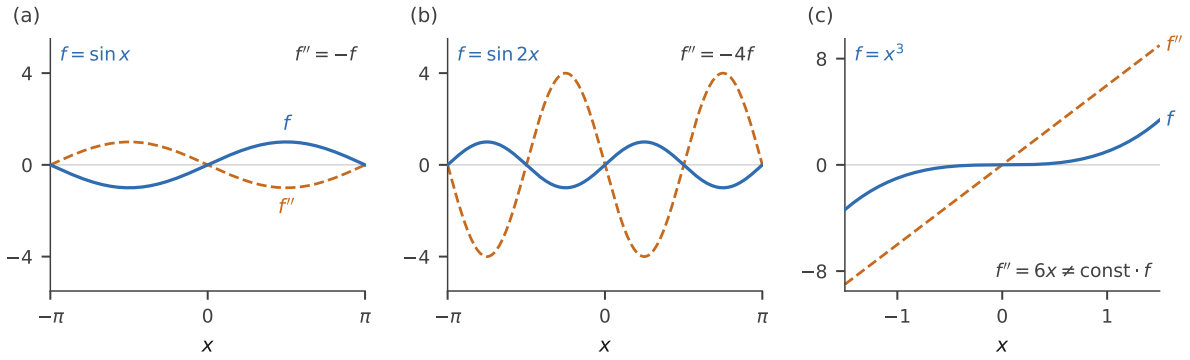


図 1-18　演算子 $\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$ を作用させたときに、形を保つ関数と保たない関数の対比です。青の実線が元の関数 f、橙の破線が f'' で、横軸は x です。(a) $f = \sin x$ は $f'' = -f$ となり、曲線の形はそのままで符号だけが反転します（固有値 -1）。(b) $f = \sin 2x$ は $f'' = -4f$ で、形はそのまま振幅が 4 倍になります（固有値 -4）。細かい波ほど固有値の大きさ k^2 が大きく、運動エネルギー演算子の固有値 $\hbar^2k^2/(2m)$ もそれだけ大きくなります。(c) $f = x^3$ では $f'' = 6x$ が直線になって形そのものが変わるので、固有関数ではありません。「形が変わらない」とは、曲線の形が同じで縮尺と符号だけが変わることを指します。

固有値問題を「読む」だけでなく、一度は手で動かしておきましょう。次の例題は、本章でいちばん簡単なハミルトニアンを、いちばん簡単な波動関数に作用させるものです。

例題：演算子を作用させる

力を受けずに動く電子（ポテンシャル $V = 0$）のハミルトニアンは $\hat{H} = -(\hbar^2/2m)\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$ です。波動関数 $\psi(x) = \sin(kx)$ に $\hat{H}$ を作用させ、ψ が固有関数であることを確かめて固有値 E を求めましょう。さらに、1.2 節の例題「電

子のド・ブロイ波長」で求めた運動量 $p = 5.4 \times 10^{-24}\ \mathrm{kg\cdot m/s}$ をもつ電子について、E を eV で求めましょう。
まず、$\hat{H}$ を ψ に作用させます。$\sin(kx)$ を二回微分すると $-k^2\sin(kx)$ です（付録 A.1）。したがって

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\sin(kx) = -\frac{\hbar^2}{2m}(-k^2)\sin(kx) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\sin(kx) \tag{1.13}$$

となります。右辺はもとの $\psi = \sin(kx)$ に定数 $\hbar^2k^2/(2m)$ を掛けただけなので、ψ は確かに $\hat{H}$ の固有関数で、固有値は

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{1.14}$$

です。ド・ブロイの関係 $p = \hbar k$ を使えば $E = p^2/(2m)$、つまり 1.2 節の冒頭で確かめた運動エネルギーの式そのものです。演算子を作用させて出てきた固有値は、たしかに「エネルギー」でした。
次に、数値を入れます。$p = 5.4 \times 10^{-24}\ \mathrm{kg\cdot m/s}$、$m = 9.11 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$ を $E = p^2/(2m)$ に入れると

$$E = \frac{\left(5.4 \times 10^{-24}\right)^2}{2\left(9.11 \times 10^{-31}\right)} \approx 1.6 \times 10^{-17}\ \mathrm{J} \approx 100\ \mathrm{eV} \tag{1.15}$$

となります（$1\ \mathrm{eV} = 1.60 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$）。この電子は 100 V で加速したものでしたから、電子ボルトの定義どおり運動エネルギーはちょうど 100 eV のはずです。演算子から求めたエネルギーが、加速電圧にぴったり戻ってきました。

ここが古典物理との決定的な分かれ目です。固有値問題を **境界条件**（波動関数が端で満たすべき条件。たとえば「壁の位置でゼロ」）のもとで解くと、E は勝手な連続値ではなく、とびとびの値だけが許されることがしばしば起こります。第 1 節で見た「エネルギーの量子化」は、この方程式を解いた結果として自然に出てくるのです。量子化を仮定として置く必要はなく、方程式を境界条件のもとで解けばとびとびの値が出てきます。この様子は、次章（第 2 章）の「箱の中の粒子」で実際に確かめます。

要点

シュレディンガー方程式

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{1.16}$$

は、ハミルトニアン $\hat{H}$ の固有値問題です。解 ψ（波動関数）が状態を、固有値 E が許されるエネルギーを与え、$|\psi|^2$ が確率密度（化学の言葉では電子密度）になります。この一式が、本書のすべての章の共通言語です。

よくある誤解

波動関数 ψ そのものは確率ではありません。確率（密度）を与えるのは $|\psi|^2$ です。ψ は負や複素数の値もとり、その符号（位相）は軌道どうしの重なりを考えるとき、つまり結合の議論（第 5 章）で効いてきます。

最後に一つ、予告しておきます。粒子を波で表す以上、位置と運動量を同時に一つの値に決めることはできません。波長（すなわち運動量）が一つに決まった波は空間のすみずみまで広がり、逆に粒子を狭い範囲に閉じ込めるには多くの波長を混ぜる必要があるからです。この関係を **不確定性原理**（uncertainty principle）と呼びます。次章で、閉じ込められた粒子が静止できない理由（零点エネルギー）を考える直前に導きます（第 2 章）。

発展　光で考える：なぜ ψ の二乗が確率になるのか　試験の範囲外

ボルンの規則は何か別の原理から導かれる結果ではありませんが、光の場合を思い出すと納得がいきます。光を波として見ると、明るさ（波の強さ）は振幅の 2 乗に比例します（高校物理：波のエネルギーは振幅の 2 乗に比例）。一方、1.1 節の光電効果で見たように、光を粒として見ると、明るさは届く光子の数です。二つを合わせると、光子の数は振幅の 2 乗に比例し、光子 1 個で考えれば、そこに届く確率が振幅の 2 乗に比例することになります。

電子も波なので同じと考えると、電子の波の振幅が ψ なら、電子が見つかる確率は $|\psi|^2$ に比例します。物質波（1.2 節）が「光で成り立つ $p = h/\lambda$ を電子にも当てはめる」発想だったのと同じく、ここでも光で成り立つ関係を電子に当てはめています。

発展　運動量の置き換え $p \to -i\hbar\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ は、どこから来たのか　試験の範囲外

シュレディンガー方程式そのものは導けません。ただ、ド・ブロイの関係から「こう置き換えるのが自然だ」と推すことはできます。

求めたいのは、運動量が一つの値 p に決まった波から、その p を取り出す操作です。1.2 節のド・ブロイの関係を本節で書き直したとおり（$p = \hbar k$）、運動量 p の粒子には波数 $k = p/\hbar$ の波が付随します。右向きに進むこの波を、指数関数で $\psi = e^{ikx}$ と書きます（$e^{ikx} = \cos kx + i\sin kx$。付録 A.2 のオイラーの式）。これを一回微分すると $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x = ike^{ikx}$ で、前に ik が出ます。そこで $-i\hbar$ を掛けると

$$-i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}e^{ikx} = -i\hbar(ik)e^{ikx} = \hbar k e^{ikx} = pe^{ikx} \tag{1.17}$$

となり（$-i \times i = 1$）、もとの波に運動量 p を掛けた形に戻ります。$-i\hbar\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ は、運動量が決まった波から p の値を取り出す操作になっているわけです。$-i$ が付くのは、微分だけでは虚数の ik が出てしまうので、それを実数の $\hbar k$ に直すためです（$+i$ ではなく $-i$ なのは、右向きの波で正の p が出るようにするためです）。古典のエネルギー $E = p^2/(2m) + V$ の p をこの操作に置き換えたものが $\hat{H}$ で、本文の式と一致します。

なお、$\sin(kx)$ にこの操作を作用させると $-i\hbar k\cos(kx)$ となり、$\sin(kx)$ の定数倍にはなりません。$\sin(kx)$ は右向きと左向きの波 $e^{\pm ikx}$ を重ねたもので、運動量が一つには決まっていない波だからです（次章の箱の中の粒子で、この見方が効きます）。この置き換えが正しいと言えるのは、それで書いた方程式が、水素原子の線スペクトル（第 3 章）をはじめ、あらゆる実験と合うからです。

発展　一個の電子は、両方のスリットを通るのか　試験の範囲外

二重スリット実験を見ると、必ず出てくる疑問があります。電子は 1 個ずつ届くのに縞ができるなら、1 個の電子は両方のスリットを通ったのか。それとも、どちらか一方を通ったのか。

これを確かめようと、スリットのそばで電子を見張り（たとえば光を当て、電子に当たって散った光を見る）、どちらを通ったかを記録すると、スクリーンの縞は消えて、二つのスリットの正面に 2 本の帯が残ります（図 1-13 (a) の形）。どちらを通ったかが記録に残ると、二つのスリットを通る波 ψ の重なりが壊れるからです。光を当て

> て見張る場合は、電子の運動量が乱されることでも説明できます。縞が現れるのは、どちらを通ったかを調べないときだけです。
> したがって、「どちらか一方を通った」とも「二つに分かれて通った」とも言えません。量子力学が言えるのは、届く場所の確率 $|\psi|^2$ までで、それは二つのスリットを通る ψ を足してから二乗したものです。測れば、電子はいつも 1 か所に、1 個まるごと見つかります。測ると 1 か所に決まることの意味には、いまも議論が続いています（解釈の問題）。ただ、量子力学が予言する確率そのものは、どの実験ともよく合っています。

1.4　段階的な近似 — 本書の地図

シュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ は、すべての原子・分子について「原理的には」電子の状態を決めてくれます。ところが電子が複数あり、たがいに反発し合う現実の分子では、この方程式を厳密に解くことはできません。そこで本書は、**厳密に解ける単純な模型から出発し、段階的に近似を重ねて** 現実の分子へ近づいていく、という一本道をとります。これが本書全体の構成です。

その道のりは、大きく四つの段階に分かれます（図 1-19）。

段階① 厳密に解ける模型

まず、電子 1 個だけの解ける問題で、量子力学の感覚をつかみます。箱の中の粒子と調和振動子（第 2 章）、そして水素原子の原子軌道（第 3 章）です。ここで量子数・確率密度・節といった基本語彙が出そろいます。

段階② 軌道近似

電子が多数ある原子では、電子どうしの反発を平均的に扱い、一つひとつの電子が独立な軌道に入ると近似します。スピンとパウリの排他原理、電子配置と周期律（第 4 章）がここに入ります。

段階③ 変分法と LCAO

分子では、原子軌道を足し合わせて分子軌道を作ります（LCAO 近似）。足し合わせの係数は変分原理で決め、永年方程式という行列の問題に帰着させます。結合の起源

（第 5 章）、変分法（第 6 章）、二原子分子の分子軌道（第 7 章）と進み、ここで HOMO・LUMO という重要な軌道に名前を与えます。

段階④ ヒュッケル法

共役 π 系に的をしぼると、計算はさらに簡単な行列の問題になります（第 8 章）。ここで得られる HOMO–LUMO ギャップは、第 II 部（反応・色・伝導・設計）を通じて「性質を読む物差し」になります。

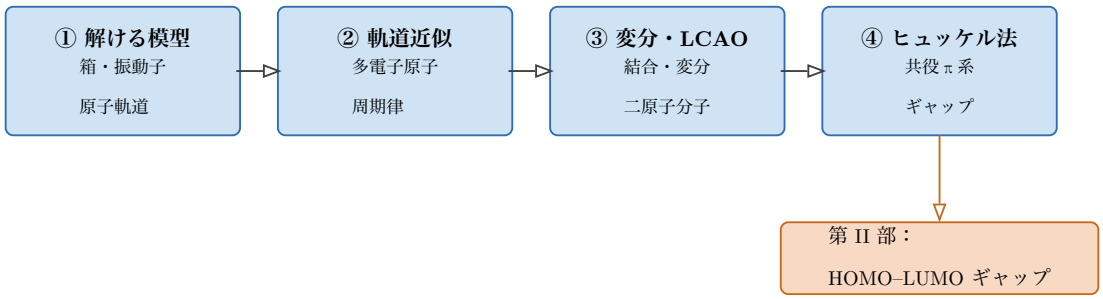


図 1-19　本書の構成です。厳密に解ける模型から出発し、軌道近似・変分／LCAO・ヒュッケル法へと近似を重ねて現実の分子へ近づき、第 II 部の HOMO–LUMO ギャップへつながります。

大切なのは、この四段階が近似を **重ねる方向** に進むことです。前の段で学んだ概念（量子数・軌道・係数・ギャップ）は、次の段でもそのまま使います。迷ったら、いま自分が地図のどこにいるかを確かめてください。

1.5　R&D と計算化学（構造最適化＝エネルギーの谷底探し）

最後に、この理論が現場でどう使われるかに触れておきます。材料開発や創薬の R&D では、「まだ作っていない分子」の性質を、実験の前に計算で予測したい場面が絶えずあります。その中心にあるのが、分子のエネルギーの計算です。

分子のエネルギーは、原子核の配置（結合の長さや角度）を変数とする関数だと考えられます。この「配置に対するエネルギーの地形」を **ポテンシャルエネルギー曲面**（potential energy surface）と呼びます（重い原子核を止めておいて電子だけを解く、という近似を使っています。ボルン・オッペンハイマー近似と呼ばれ、本書の計算はすべてこの立場です）。分子がもっとも安定にとる構造は、この地形のいちばん低い谷底に対応します。したがって **構造最適化**（geometry optimization）とは、要するに **エネルギーの谷底を探す** 作業にほかなりません。計算化学のソフトは、シュ

レディンガー方程式を（近似して）解いて各配置のエネルギーを求め、坂を下る方向へ構造を少しずつ動かして谷底へたどり着きます（図 1-20）。

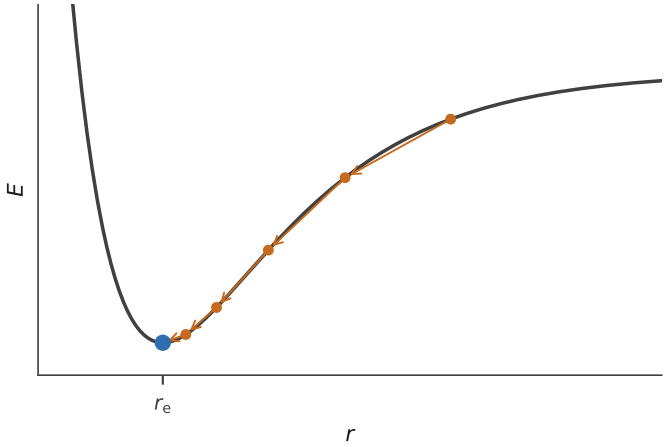


図 1-20　ポテンシャルエネルギー曲面の断面です。横軸は結合長などの反応座標、縦軸はエネルギーで、高いエネルギーの初期構造から坂を下って谷底（安定構造）へ至る構造最適化の様子を橙の矢印で示します。

なぜわざわざ計算するのか。合成と測定には時間も費用もかかりますが、計算なら候補分子を数多く、素早くふるいにかけられます。谷底のエネルギーから安定性を、後の章で学ぶ HOMO–LUMO ギャップから色や反応性を見積もれれば、有望な分子だけを選んで実験に回せます。これが「なぜ R&D に計算が必要か」の答えです。本書で身につけるシュレディンガー方程式・軌道・ギャップの考え方は、そのまま計算化学ツールの基礎になっています。この問いは、終章の計算ツールへの接続（14.5 節）でもう一度回収します。

まとめ

波のはずの光が粒でもあり（古典物理の破綻）、粒のはずの電子が波でもある（物質波）。この直感に反するふるまいを扱う新しい力学がシュレディンガー方程式、という流れが本章の芯です。水素原子の線スペクトル・光電効果・黒体放射はエネルギーの量子化 $E = h\nu$ を示し、光子 1 個のエネルギー $E = hc/\lambda$ は eV や kJ/mol に直せば化学結合のエネルギーと同じ桁でした。ド・ブロイ波長 $\lambda = h/p$ は電子の波動性を、シュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ はその波を決める固有値問題を与えました。両端を固定した弦に整数番号の定在波だけが立つように、閉じ込められた電子の波にも決まった形だけが許される、というのが量子化の見通しです。波動関数 ψ・確

率密度 $|\psi|^2$（全空間で足すと 1 になる規格化。化学では電子密度として読み、高校の電子雲の絵にあたります）・演算子・固有値という枠組みが、以降すべての章の共通言語になります。粒子を波で表す以上、位置と運動量は同時には定まりません（不確定性原理。次章で導きます）。本書は段階的な近似（解ける模型→軌道近似→変分・LCAO→ヒュッケル法）で現実の分子へ近づき、そこで得るエネルギーやギャップが R&D の計算化学を支えます。

章末問題

概念確認

1. 水素原子の線スペクトル・光電効果・黒体放射に共通する、古典物理では説明できない事実を一言で述べてください。
2. 高校で学んだ電子殻（K 殻・L 殻・M 殻）と、水素原子のエネルギー準位の番号 n はどう対応しますか。また、ボーアの模型とシュレディンガー方程式では、準位がとびとびになる理由の扱いがどう違いますか。
3. シュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ を「固有値問題」と呼ぶのはなぜですか。$\hat{H}$・ψ・E がそれぞれ何を表すかに触れて説明してください。
4. 波動関数 ψ と確率密度 $|\psi|^2$ の違いを説明してください。どちらが直接測れる量ですか。
5. 高校の教科書にある電子雲の絵は、ψ と $|\psi|^2$ のどちらを描いたものですか。また、「電子雲とは、1 個の電子がちぎれて薄く広がったものである」という理解は、どこが誤りですか。
6. ある電子の波動関数の値が、位置 a で -0.5、位置 b で 0.4、位置 c で 0 でした（単位はどれも同じ）。(1) 同じ幅の小さな区間で比べて、電子が見つかりやすい順に並べてください。(2) a は b の何倍見つかりやすいですか。(3)「ψ が負の a には電子はいない」という考えは、どこが誤りですか。

図示

1. 黒体放射のスペクトル（放射強度対波長）を概形で描き、古典論の予言と実測が食い違う領域（紫外破綻）を示してください。
2. 本書の「段階的な近似」の地図を、四つの段階（①→④）と各段階の対応章名を添えて描いてください。

数理演習

1. 室温の窒素分子 $\mathrm{N_2}$（分子量 28、質量 $4.65\times10^{-26}\ \mathrm{kg}$、速さ約 $500\ \mathrm{m/s}$）のド・ブロイ波長を計算し、分子の大きさ（約 $0.3\ \mathrm{nm}$）と比べてください。本文の野球ボールの場合と比べて、波の性質はどの程度現れるでしょうか。
2. 電圧 $V = 400\ \mathrm{V}$ で加速した電子のド・ブロイ波長を、例題にならって求めてください。$100\ \mathrm{V}$ のときと比べて何倍になりますか。
3. 光電効果で、振動数 ν の光を当てたときに飛び出す電子の運動エネルギーが $E_{\mathrm{kin}} = h\nu - W$ で与えられるとします。電子が飛び出し始める最小の振動数（しきい振動数）ν_0 を W と h で表してください。
4. 波長 $400\ \mathrm{nm}$（紫）と $700\ \mathrm{nm}$（赤）の光子 1 個のエネルギーをそれぞれ eV と kJ/mol で求め、C–C 単結合の結合エネルギー（約 $350\ \mathrm{kJ/mol}$）と比べてください。
5. ポテンシャル $V = 0$ のハミルトニアン $\hat{H} = -(\hbar^2/2m)\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$ を $\psi(x) = \cos(kx)$ に作用させ、ψ が固有関数であることを確かめて固有値を求めてください。$\sin(kx)$ の場合と固有値は同じですか。
6. 次の関数は二階微分 $\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$ の固有関数ですか。固有関数なら固有値を答えてください。(a) e^{-2x}　(b) $\sin x + \sin 2x$

応用・説明

1. 電子顕微鏡が可視光の顕微鏡より細かい構造を見られる理由を、$\lambda = h/p$ を使って説明してください。加速電圧を上げると分解能はどうなりますか。
2. 「構造最適化はエネルギーの谷底探しである」とはどういう意味か、ポテンシャルエネルギー曲面の言葉で説明してください。R&D で計算が役立つ理由にも触れてください。

2

第 2 章

箱の中の粒子と調和振動子

薄型テレビや高演色ディスプレイの色を支えているのが、「量子ドット」と呼ばれる数ナノメートルの半導体の粒です。同じ材料でできているのに、粒を小さくするほど発光する色が青へずれていきます（図 2-1）。組成を変えていないのに、大きさだけで色が変わる。これは古典的な感覚では不思議なことです。じつはこの現象の芯には、本章で扱うもっとも単純な量子力学の模型、「箱の中の粒子」がそのまま効いています。電子を小さな箱に閉じ込めると、許されるエネルギーがとびとびになり、箱が小さいほどその間隔が広がる。量子ドットの色は、この一言でおおよそ説明できてしまいます。

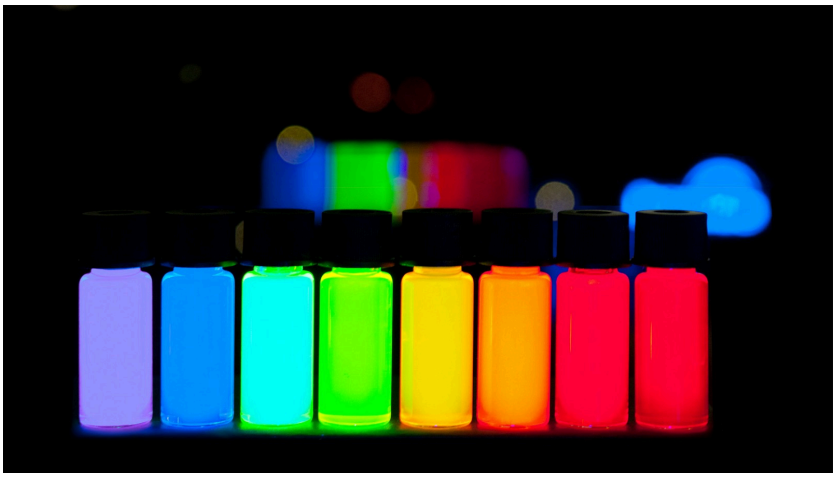


図 2-1　同じ材料でできた量子ドットの溶液に紫外線を当てて光らせたものです。粒の大きさだけが違い、発光の極大は左の小さい粒から右の大きい粒へ、10 nm 刻みで長波長にずれています。（写真: Antipoff, “Quantum Dots with emission maxima in a 10-nm step are being produced at PlasmaChem in a kg scale”, Wikimedia Commons, CC BY-SA 3.0）

本章では、厳密に解ける二つの模型（箱の中の粒子と調和振動子）を通じて、「閉じ込めると量子化が起こる」という量子力学のいちばん大切な感覚をつかみます。これは、第 I 部で原子や分子へ近似を重ねていくときの出発点（段階①）にあたります。

この章のねらい

粒子を空間に閉じ込めると量子数が現れ、エネルギーがとびとびになる仕組みを、厳密に解ける二つの模型で学びます。あわせて、最低エネルギーが 0 にならない「零点エネルギー」が不確定性原理の帰結であること、箱を三次元にすると同じエネルギーの状態が複数現れること（縮重）、壁が有限なら粒子が壁をすり抜けること（トンネル効果、発展）、そして調和振動子の等間隔準位が分子振動の基礎になることをつかみます。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **量子化の起源**：境界条件から量子数が現れる筋道をたどり、エネルギーがとびとびになる理由を説明できる（章末問題 概念 1、数理 1・8）
- **箱の中の粒子**：E_n を計算し、L を変えたときの変化と ψ_n の節の数を求められる（章末問題 図示 1、数理 2・3、応用 1）
- **零点エネルギーと縮重**：零点エネルギーが残る理由を不確定性原理で述べ、三次元の箱の縮重度を数えられる（章末問題 概念 2、数理 5）
- **調和振動子**：等間隔準位と $\omega = \sqrt{k/\mu}$ から、結合の硬さや同位体置換で振動数がどう変わるかを見積もれる（章末問題 図示 2、数理 4・6・9、応用 2）

2.1　一次元の箱：量子数 n の出現と $E \propto n^2/L^2$

まず、いちばん単純な閉じ込めを考えます。章の冒頭の量子ドットを例にとると、粒の中の電子は自由に動けますが、粒の外へは出にくく、粒の外では電子のエネルギーが高くなっています。粒の中心を通る線に沿って見れば、電子は両側をエネルギーの壁で挟まれています（図 2-2）。この壁を無限に高くし、向きを一つにしぼった理想化が、一次元の箱です。この模型を **箱の中の粒子** と呼ぶのは、閉じ込める中身が電子に限らないからです。以下の式は質量 m の粒子なら何にでも使え、2.2 節では電子と重い粒子の零点エネルギーを比べます。

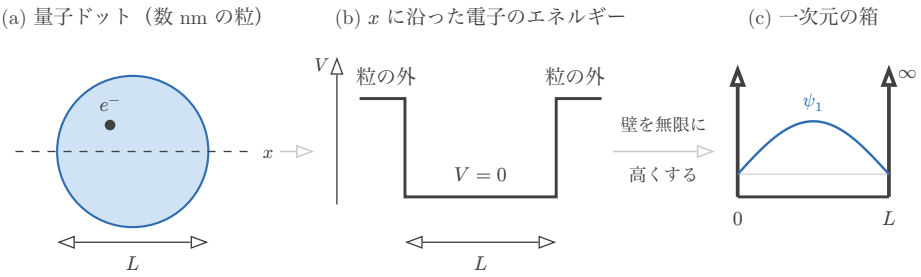


図 2-2　量子ドットから一次元の箱への置き換えです。(a) 数 nm の粒の中の電子。破線は粒の中心を通る線 x です。(b) その線に沿った電子のポテンシャルエネルギー。粒の中は低く（$V = 0$）、粒の外は高くなっています。(c) 外の壁を無限に高くした理想化が一次元の箱で、粒の大きさがそのまま箱の長さ L になります。青の曲線は、第 1 章 の定在波にあたる最低の状態 ψ_1 です。

質量 m の粒子が、長さ L の一次元の区間 $0 < x < L$ にだけ存在でき、その外へは出られないとしましょう。箱の内側では力を受けず（ポテンシャル $V = 0$）、壁は無限に高い（$V = \infty$）という理想化です。外へ出られないので、波動関数は箱の外でゼロです。波動関数は途中で切れずにつながっているので、壁の位置でもゼロ、つまり両端で

$$\psi(0) = 0, \quad \psi(L) = 0 \tag{2.1}$$

を満たさなければなりません。両端を固定した弦が、端では動かないのと同じです（第 1 章 の定在波）。この「両端でゼロ」という境界条件が、以降のすべてを決めます。

求めたいもの は、この粒子に許されるエネルギー E と波動関数 $\psi(x)$ です。出発点は、前章のシュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$（第 1 章）です。箱の内側では $V = 0$ なので、ハミルトニアンは運動エネルギーだけになり、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = E\psi(x) \tag{2.2}$$

となります。ここで $\psi''(x)$ は ψ の x に関する二階微分 $\mathrm{d}^2\psi/\mathrm{d}x^2$ です（微分方程式の扱いは付録 A.1 にまとめます）。式を整理すると

$$\psi''(x) = -k^2\psi(x), \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \tag{2.3}$$

という、二階微分すると符号を変えて元に戻る形になります。これを満たすのはサイン・コサインで、一般解は

$$\psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx) \tag{2.4}$$

と書けます。ここへ境界条件を入れます。まず $\psi(0) = 0$ から、$\cos(0) = 1$ なので $B = 0$ が決まります（図 2-3）。残った $\psi(x) = A\sin(kx)$ に $\psi(L) = 0$ を課すと、 $A = 0$ では波動関数が消えてしまうので、

$$\sin(kL) = 0 \quad \Rightarrow \quad kL = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, ... \tag{2.5}$$

でなければなりません。つまり許される波数は $k_n = n\pi/L$ と、整数 n でとびとびに選ばれます。$k = 2\pi/\lambda$ を使えば $L = n\lambda/2$、つまり箱の長さが半波長の整数倍になる波だけが残る、ということです（第 1 章 の弦の定在波と同じ条件）。$n = 0$ は $\psi = 0$ で粒子がいない状態なので除き（2.2 節）、負の n は ψ の符号が変わるだけで $|\psi|^2$ が同じなので、同じ状態です。これを $k^2 = 2mE/\hbar^2$ に戻せば、エネルギーが得られます。

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, ... \tag{2.6}$$

これが本節の結論です。箱に閉じ込められた粒子のエネルギーは、連続ではなく n^2 に比例したとびとびの値だけをとります。整数 n は、閉じ込めから自然に現れた最初の **量子数**（quantum number）です。量子化を仮定として置いたわけではなく、両端をゼロにする条件を課しただけで整数が出てきた点に注目してください。壁でゼロに戻る波だけが残る様子を 図 2-4 に示します。

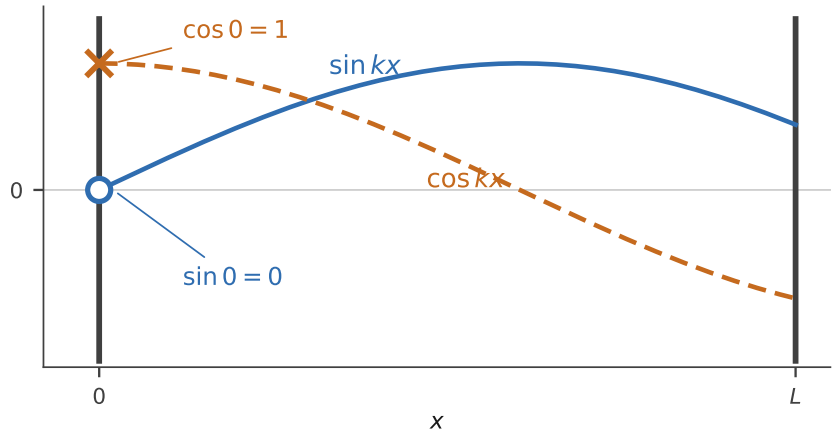


図 2-3　境界条件の一つ目、左の壁 $x = 0$ です。方程式の解の部品のうち、$\sin(kx)$（青の実線）は壁で 0 になりますが（◯）、$\cos(kx)$（橙の破線）は 1 になります（×）。壁で $\psi = 0$ とするには cos の係数 B が 0 でなければならず、残るのは $A\sin(kx)$ です。右の壁の条件は図 2-4 です。

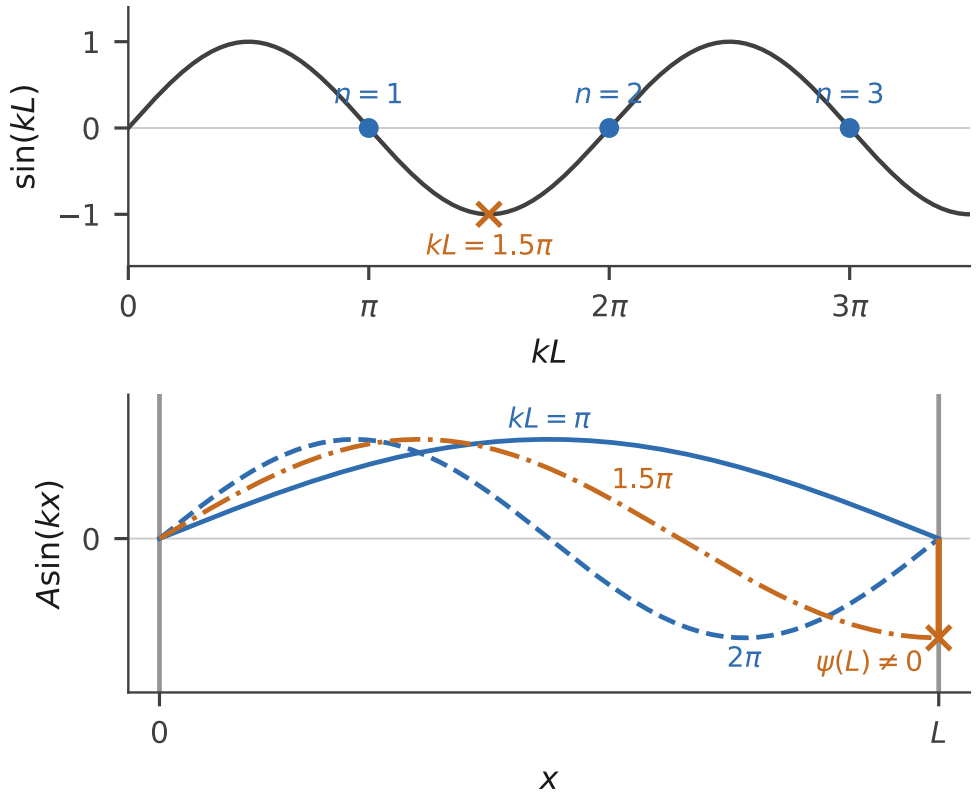


図 2-4　境界条件 $\sin(kL) = 0$ が波数を選別する仕組みです（生き残った波を並べたものが図 2-6 です）。上の $\sin(kL)$ ではゼロ交差 $kL = \pi, 2\pi, 3\pi$（青の点）だけが許され、$kL = 1.5\pi$（橙の ×）は許されません。下に各波 $A\sin(kx)$ を箱の中で描くと、$kL = \pi$（実線）と 2π（破線）は右壁 $x = L$ でちょうどゼロに戻りますが、1.5π（橙）は $\psi(L) \neq 0$ となって境界条件を満たしません。

最後に係数 A を決めます。粒子は必ず箱の中のどこかにいるので、第 1 章の規格化の条件 $\int |\psi|^2 \,\mathrm{d}x = 1$ を箱の内側で課します。

$$\int_0^L A^2 \sin^2\!\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \mathrm{d}x = A^2 \cdot \frac{L}{2} = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \sqrt{\frac{2}{L}} \tag{2.7}$$

$\sin^2$ の積分が $L/2$ になるのは、半角公式 $\sin^2\theta = (1-\cos 2\theta)/2$（付録 A.1）を使うと、cos の項は区間 0 から L のあいだで山と谷がちょうど打ち消し合ってゼロになり、定数 $1/2$ の項だけが残るからです。こうして波動関数は

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\!\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \tag{2.8}$$

となります。ψ_n は箱の中で $n-1$ 個の節（$\psi = 0$ となる内部の点）をもち、n が大きいほど波は細かく振動します（図 2-5）。確率密度 $|\psi_n|^2$ を見ると、粒子は箱の中で一様には分布せず、腹の位置に見つかりやすいことも読み取れます。

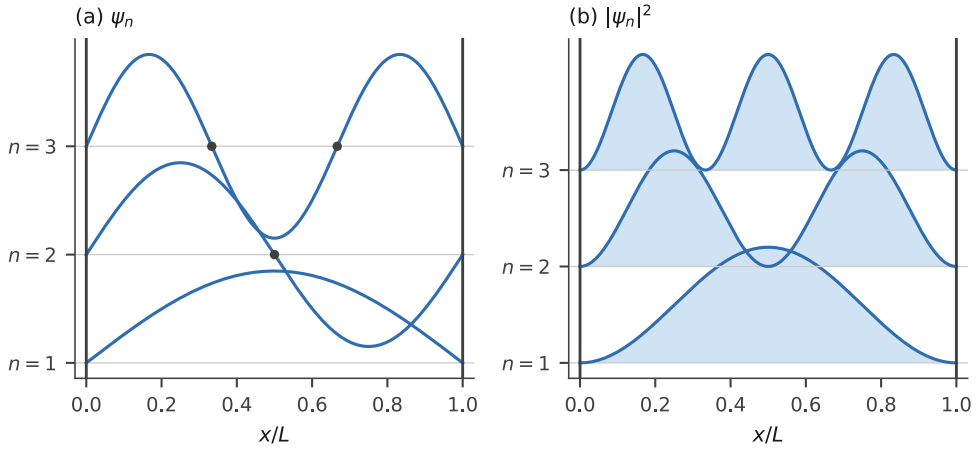


図 2-5　一次元の箱の (a) 波動関数 ψ_n と (b) 確率密度 $|\psi_n|^2$（$n = 1, 2, 3$）です。横軸は箱の中の位置 x/L、縦軸は (a) が ψ_n、(b) が $|\psi_n|^2$ の値です。両端の縦線が壁、点が節を表します。n が増えるほど節が一つずつ増え、波が細かくなります。

この節の増え方は、ギターのように両端を固定した弦の振動とそっくりです。弦の基本振動は真ん中が大きく揺れる節ゼロの定在波で、倍音になるほど節が一つずつ増え、波は細かくなります。箱の中の粒子では、壁で $\psi = 0$ という境界条件が弦の固定端に当たり、許される波は弦の定在波とまったく同じ $\sin(n\pi x/L)$ の形に選ばれます（図 2-6）。弦の倍音の振動数がとびとびになるのと同じ理由で、粒子のエネルギーも

とびとびになるのです。第 1 章 で見通しとして述べた「閉じ込めた波は定在波になり、整数が現れる」を、ここで式によって確かめたことになります。原子では核の引力が壁の代わりに電子を閉じ込めるので、同じ理由で準位がとびとびになります（第 3 章）。

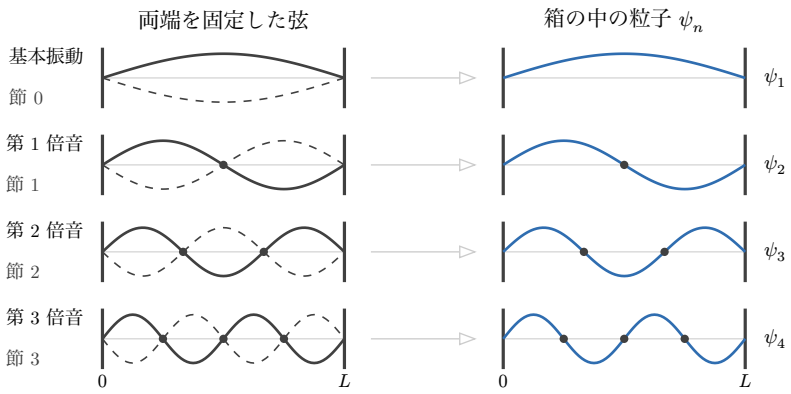


図 2-6　両端を固定した弦の定在波（左）と、一次元の箱の ψ_n（右）の対応です。左の実線と破線は振動の両端の形、黒点が節です。基本振動から第 3 倍音へ節が $0, 1, 2, 3$ と増える様子は、箱の ψ_1 から ψ_4 の節の増え方と同じです。

要点

一次元の箱：

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\!\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{2.9}$$

エネルギーは n^2 に比例し、箱の長さの 2 乗に反比例（$E \propto n^2/L^2$）します。数値の計算には $E_n = n^2 h^2/(8mL^2)$（$\hbar = h/2\pi$ を代入）が便利です。

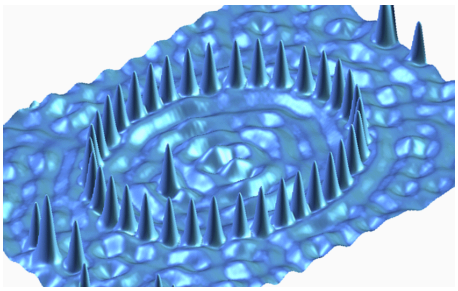


図 2-7　銅の表面にコバルト原子を 1 個ずつ並べて楕円の囲いを作り、走査トンネル顕微鏡で測った像です。とがった山がコバルト原子（内側の 1 個も並べた原子）で、囲いの内側に、表面の電子の定在波が同心の波紋として写っています。（写真: J. A. Stroscio, R. J. Celotta, S. R. Blankenship, F. M. Hess (NIST), “Co ellipse”, Wikimedia Commons, Public domain）

閉じ込めた電子が実際に定在波になる様子は、目で見ることもできます。金属の表面に原子を 1 個ずつ並べて囲いを作り、走査トンネル顕微鏡（2.2.1 節）で測ると、囲いの中に閉じ込められた表面の電子の波が、囲いの形に合った定在波の波紋として写ります（図 2-7）。

この「$E \propto 1/L^2$」が、冒頭の量子ドットの色の理由です。箱（＝粒の大きさ）L を小さくすると準位の間隔が広がり、電子がより大きなエネルギーの光を吸収・放出するようになるため、発光色が青へずれます（図 2-8）。実物の量子ドット（数 nm の半導体の粒）で光るのは、半導体のもとのエネルギーの隙間（バンドギャップ）をまたぐ電子です。箱の式が示すのは、その隙間に閉じ込めの分が上乗せされ、粒が小さいほどその分が $1/L^2$ で広がる、という向きです。同じ考え方は、共役鎖に沿って電子が動ける色素の色にも使えます。本章の箱の式を、第 12 章で色の説明に使います（見通しは、このあとの発展で見ます）。

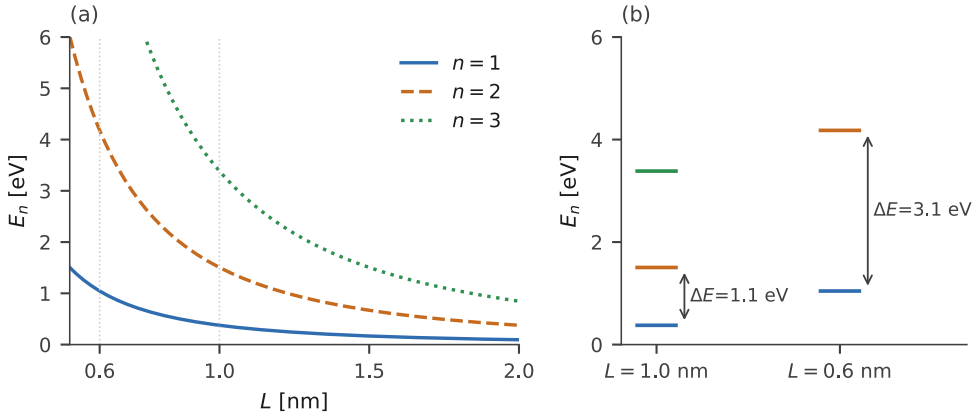


図 2-8　箱の長さ L と準位の関係です。(a) 電子を入れた一次元の箱の準位 E_n（$n = 1, 2, 3$。青・橙・緑）を、横軸の L に対して描いたものです。L を小さくするとすべての準位が $1/L^2$ で持ち上がり、準位どうしの間隔も広がります。(b) $L = 1.0$ nm と 0.6 nm の準位を梯子として並べ、$n = 1 \to 2$ の間隔 ΔE を両矢印で示します。箱が小さいほど ΔE が広く、吸収・発光は短波長（青）側へ動きます。

例題：箱の中の電子のエネルギー

長さ $L = 1.0$ nm の一次元の箱に電子（$m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg）を入れます。基底状態のエネルギー E_1 と、$n = 1 \to 2$ 遷移で吸収する光の波長を求めましょう。まず、基底状態のエネルギーを求めます。数値の計算に便利な $E_n = n^2 h^2/(8mL^2)$ に $n = 1$ を入れます。$h = 6.63 \times 10^{-34}$ J·s、$L = 1.0 \times 10^{-9}$ m を代入すると

$$E_1 = \frac{(6.63\times10^{-34})^2}{8(9.11\times10^{-31})(1.0\times10^{-9})^2} \approx 6.0\times10^{-20}\ \mathrm{J} \approx 0.38\ \mathrm{eV} \tag{2.10}$$

となります（$1\ \mathrm{eV} = 1.60\times10^{-19}\ \mathrm{J}$ を使いました）。
次に、遷移の波長を求めます。エネルギー差は $E_2 - E_1 = (4-1)E_1 = 3E_1 \approx 1.8\times10^{-19}\ \mathrm{J} \approx 1.1\ \mathrm{eV}$ です。吸収する光の波長は $\lambda = hc/\Delta E$ から

$$\lambda = \frac{hc}{3E_1} = \frac{1.99\times10^{-25}\ \mathrm{J\cdot m}}{1.8\times10^{-19}\ \mathrm{J}} \approx 1.1\times10^{-6}\ \mathrm{m} = 1.1\ \ \mu\mathrm{m} \tag{2.11}$$

で、近赤外に相当します。発光（$2\to1$）でも同じ ΔE なので、同じ波長の光が出ます。箱を短く（L を小さく）すれば $E \propto 1/L^2$ に従って ΔE が広がり、吸収は可視光側へ移動します。量子ドットのサイズで色が変わる向き（小さいほど青い）も、この計算と同じです（実物では、半導体のもとのバンドギャップに閉じ込めの分が上乗せされます）。

発展　同じ式で、色素の色も見積もれる（自由電子模型の予告）　試験の範囲外

二重結合と単結合が交互に並んだ共役鎖では、π 電子が鎖に沿って自由に動けます。そこで共役鎖を長さ L の箱、π 電子を箱の中の粒子とみなして本節の式を当てはめると、色素の吸収波長を見積もれます（**自由電子模型**）。両端に窒素をもつシアニン色素という一群の色素では、鎖を一単位伸ばすごとに吸収が 100〜130 nm ずつ長波長へ動くと予測でき、実測でも約 100 nm ずつ動きます。鎖が長いほど箱が長く、準位の間隔が狭まるので、吸収は長波長へ動くのです。ニンジンの β-カロテンのように、長い共役鎖をもつ天然色素が可視光を吸って色づくのも同じ向きの話です（ただし β-カロテンのようなポリエンでは、結合の長さが交互に違うために、吸収は箱の式の予想ほど長波長へは動きません）。
ただし、色素では π 電子が何個も入り、下の準位から順に詰まるので、光で移るのは $n = 1\to2$ ではなく、詰まった最も上の準位からその一つ上への遷移です。電子の詰め方（第 4 章）を学んだあと、第 12 章で正面から扱います。

発展　なぜ壁で $\psi = 0$ なのか：有限の壁から見る　試験の範囲外

本文では「外へ出られないので、壁で $\psi = 0$」としました。この条件は、壁を有限の高さ V_0 にしたときの極限として確かめられます。

高さ V_0（$> E$）の壁の中では、波は振動せずに $\psi \propto e^{-\kappa x}$ で減衰し、$\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$ です（式は、このあとの 2.2.1 節 で導きます）。x は壁の入口からの深さで、波がしみ出す長さの目安は $1/\kappa$ です。壁を高くしていくと（$V_0 \to \infty$）$\kappa \to \infty$、しみ出す長さ $1/\kappa \to 0$ となり、壁の中の波は消えます。一方、ψ は途中で切れてはいけません。切れると、その点で二回微分が決まらず、シュレディンガー方程式そのものが成り立たなくなるからです。壁の中で 0 になった波が、壁の入口でもつながっているには、入口で $\psi = 0$ でなければなりません。これが本文の境界条件です。

無限に高い壁では、壁の位置で ψ は 0 ですが、傾き $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x$ は跳びます（箱の外では 0、内側では 0 ではない）。壁の位置では V が無限大なので、この傾きの跳びは許されます。有限の壁なら、ψ も傾きもなめらかにつながります。有限の壁では波がしみ出す分だけ箱が実質的に長くなるので、準位は無限の壁の値 $E_n \propto 1/L^2$ より少し下がります。実物の量子ドットの壁は有限で、本節の式が少し高めの値を出す理由の一つです。

箱を三次元に広げる：縮重の登場

現実の量子ドットも原子も三次元です。辺の長さが L_x, L_y, L_z の直方体の箱では、壁の条件が x, y, z の各方向に別々に効くので、波動関数は各方向の一次元の解の積 $\psi = X(x)Y(y)Z(z)$ に分かれ（**変数分離**）、エネルギーは各方向の和になります。

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \ldots \tag{2.12}$$

量子数は方向ごとに一つずつ、合わせて三つになります。三辺が等しい立方体（$L_x = L_y = L_z = L$）では $E \propto n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ で、最低準位は $(n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 1)$ の 3 単位（単位は $\pi^2\hbar^2/2mL^2$）です。その次は $(2, 1, 1)$、$(1, 2, 1)$、$(1, 1, 2)$ の三つで、いずれも 6 単位。波動関数の形は違う（波が細かい方向が違う）のに、エネルギーはぴたり同じ、という状態が三つ現れました。これを **縮重** と呼びます。

定義：縮重（degeneracy）

異なる状態（波動関数）が同じエネルギーをもつことです。同じエネルギーをもつ状態の数を縮重度と呼びます。立方体の箱の $(2,1,1)$、$(1,2,1)$、$(1,1,2)$ は三重に縮重しています。

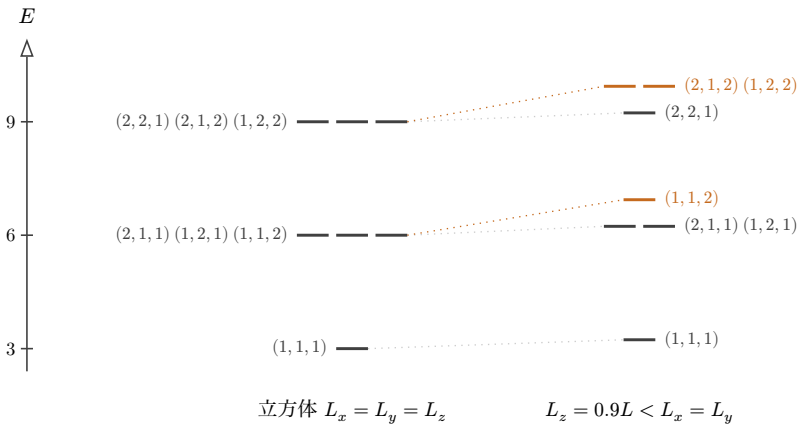


図 2-9　三次元の箱の準位と縮重です。縦軸はエネルギー（単位 $\pi^2\hbar^2/2mL^2$）、各準位に量子数 (n_x, n_y, n_z) を添え、同じ高さに並ぶ短い線が縮重した状態です。左の立方体では $(2,1,1)$・$(1,2,1)$・$(1,1,2)$ が三重に縮重します。右のように z 方向だけを縮めると、z 方向に波を細かくした状態（橙）だけが余分に持ち上がり、三重縮重は「二重＋一つ」に解けます。点線は左右で対応する状態を結んでいます。

縮重は、対称性の帰結です。立方体では x, y, z の三方向がまったく同等なので、どの方向の波を細かくしても同じエネルギーになります。箱を一方向だけ縮めて $L_z < L_x = L_y$ にすると、三つの状態はどれもエネルギーが上がりますが、z 方向に波を細かくした $(1,1,2)$ だけが余分に大きく上がり、三重の縮重は「二重＋一つ」に分かれます。これを **縮重が解ける** といいます（図 2-9）。この「対称性が高いほど縮重が多く、対称性を崩すと縮重が解ける」という関係は、この先くり返し登場します。水素原子の三本の $2p$ 軌道が同じエネルギーをもつこと（第 3 章）、二原子分子で二本の π 軌道が対になること（第 7 章）、ベンゼンの準位が二本ずつ重なること（第 10 章）は、みなこの立方体の箱と同じ理屈です。縮重した三つの状態の波動関数そのものは、図 2-10 で見比べられます。

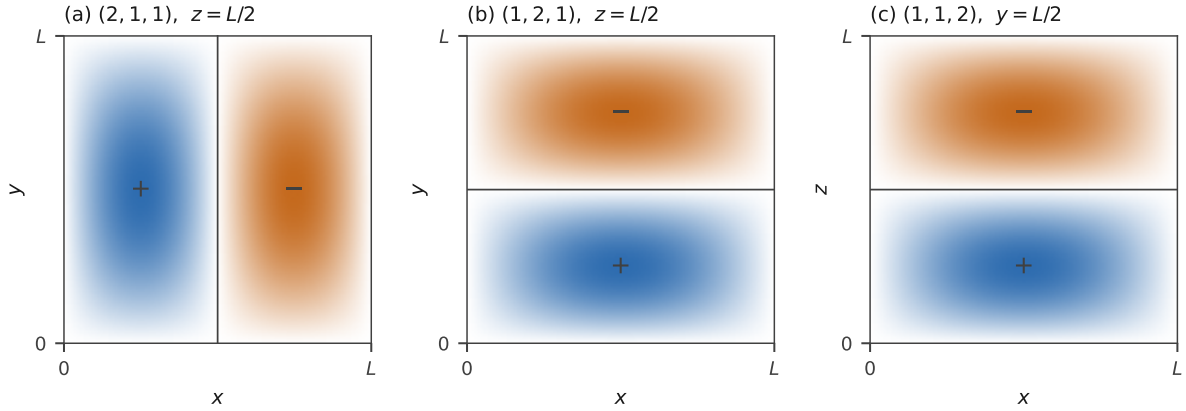


図 2-10　立方体の箱で三重に縮重した $(2,1,1)$・$(1,2,1)$・$(1,1,2)$ の波動関数 $\psi = X(x)Y(y)Z(z)$ を箱の中央を通る面で切った断面で、(a)(b) は $z = L/2$ の xy 面、(c) は $y = L/2$ の xz 面です（二次元の箱ではなく、三次元の状態の切り口です）。青が正、橙が負、黒線が $\psi = 0$ の節面で、三枚は同じ模様を x, y, z に向け替えただけなので 90° 回転すれば重なり、これが 図 2-9 の三重縮重の実体です。水素原子の軌道 $\psi = R(r)Y(\theta,\varphi)$（第 3 章）も、同じ「一変数ずつの関数の積」の構造をもちます。

2.2　零点エネルギーと不確定性原理

古典的な粒子なら、箱の底で止まっていればエネルギーは 0 で、エネルギーは 0 から連続にどんな値もとれます。箱の中の量子の粒子は、そうはいきません (図 2-11)。エネルギーの式 $E_n \propto n^2$ で、許される最小の n は 0 ではなく 1 でした。$n = 0$ とすると $\psi_0 = \sqrt{2/L}\sin(0) = 0$、つまり「どこにも粒子がいない」状態になってしまい、物理的に意味をなさないからです。したがって最低エネルギーは

$$E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \neq 0 \tag{2.13}$$

であり、粒子は決して静止できません。

> **定義：零点エネルギー（zero-point energy）**
>
> 閉じ込められた粒子がとりうる最低のエネルギーのことで、0 にはなりません。一次元の箱では $E_1 = \pi^2\hbar^2/(2mL^2)$ がこれにあたります。

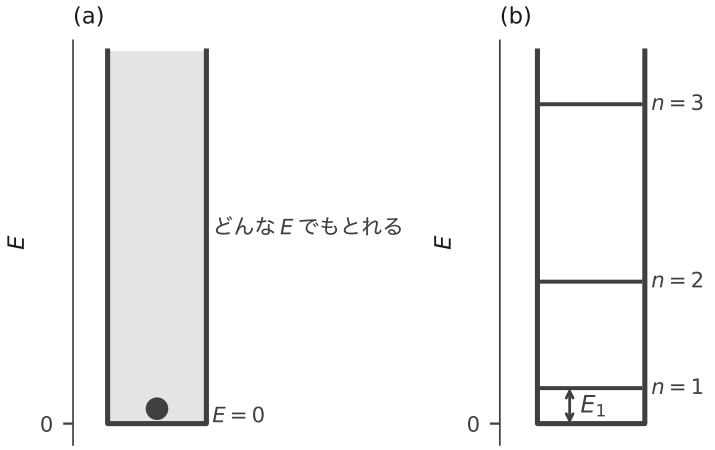


図 2-11　最低のエネルギーを、古典の粒子と箱の中の粒子で比べたものです。(a) 古典の粒子は 0 から上のどんなエネルギーもとれ、底で止まれば $E = 0$ です。(b) 箱の中の粒子のエネルギーはとびとびで、最低の $n = 1$ でも底（$V = 0$）から E_1 だけ上にあります。

なぜ 0 にできないのかは、まず波の曲がり具合で見通せます（図 2-12）。静止した粒子は運動量が $p = 0$ で、ド・ブロイ波長 $\lambda = h/p$ が無限大、つまりまったく曲がらない平らな波です。平らな波は、壁で 0 にしようとすると箱のどこでも 0 になり、粒子がいなくなってしまいます。したがって箱に入る波は、いちばんゆるやかなものでも半波長 1 つ分は曲がっています（$\lambda = 2L$）。曲がった波は運動エネルギーをもつので（第 1 章 の二回微分）、エネルギーは 0 になれません。運動量の大きさの目安 $p = h/\lambda = h/(2L)$（正確な姿は、節末の発展で運動量の分布として見ます）を $p^2/(2m)$ に入れると $h^2/(8mL^2)$ となり、E_1 そのものです。箱を狭くすると、いちばんゆるやかな波でも曲がりが強くなり、零点エネルギーは大きくなります。

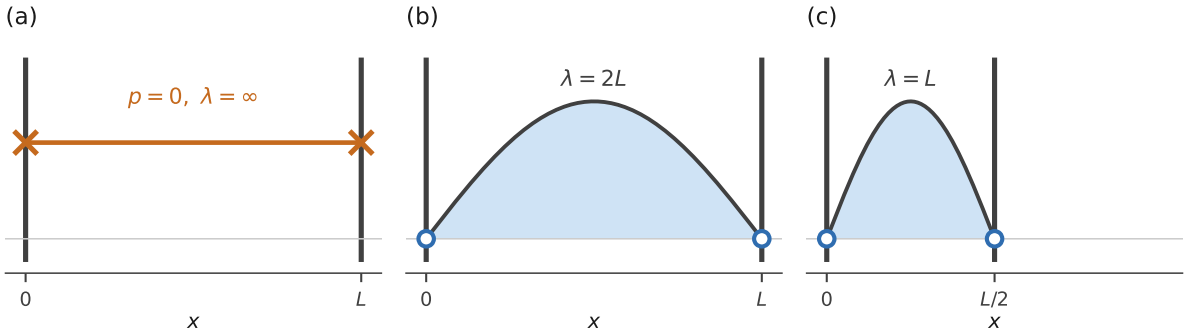


図 2-12　零点エネルギーを波の曲がり具合で見たものです。(a) 静止した粒子（$p = 0$、$\lambda = \infty$）の波は平らで、壁で 0 にできません（×）。(b) 長さ L の箱に入る、いちばんゆるやかな波は半波長 1 つ（$\lambda = 2L$）で、これでも曲がっています。(c) 長さ $L/2$ の箱では、いちばんゆるやかな波でも $\lambda = L$ と曲がりが強く、零点エネルギーは大きくなります。

波を重ねると、塊になる

零点エネルギーが残る理由を、波一般の性質（不確定性原理）としてまとめておきます。そのために、波動関数が「波」であることの、避けられない帰結を一つ導いておきます。運動量 p の決まった粒子は、ド・ブロイの関係（第 1 章）から波長 $\lambda = h/p$ の決まった波で表されます。ところが波長が一つに決まった波は、$\sin(kx)$ のように空間のすみずみまで同じ振幅で続き、「粒子がどこにいるか」をまったく語れません（図 2-13 (a)）。

逆に、粒子を狭い範囲に閉じ込めた波動関数を作るには、さまざまな波長の波を重ね合わせて、その範囲の外で打ち消し合わせる必要があります。図 2-13 は、波長の少しずつ違う波を重ねていく様子です。波長の違う波を足すと、中央ではどの波も山がそろって強め合いますが、中央から離れるにつれて山と谷がずれ、打ち消し合います。こうして、中央だけが大きい塊（波束）ができます（(b)）。重ねる波の運動量の範囲 Δp を広げると、中央から少し離れただけで山と谷がずれるので、塊は狭くなります（(c)）。場所を狭く決めた波とは、運動量の違う波をたくさん混ぜた波のことなのです。

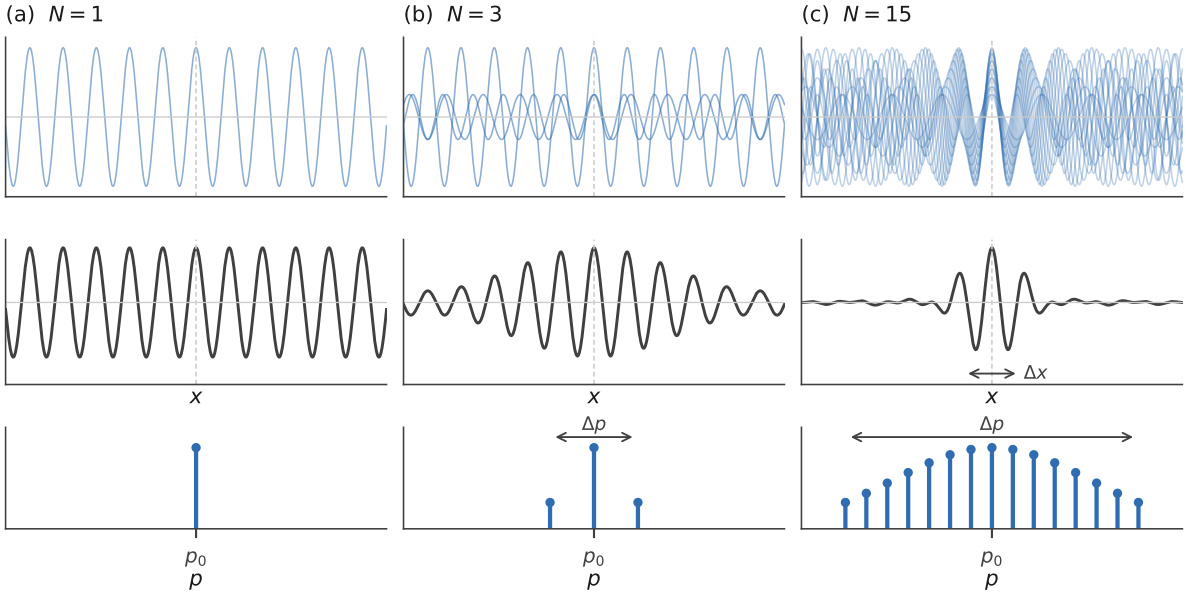


図 2-13　波長の少しずつ違う波を重ねると、塊（波束）ができる様子です。上段は重ねる波（淡い線。振幅は重み）、中段はその和、下段は使った波の運動量 $p = \hbar k$ を棒で並べたもの（棒の高さが重み、棒の並ぶ範囲が運動量の幅 Δp）です。(a) 1 本の波はどこまでも続きます。(b) 3 本を足すと、中央（破線）では山がそろって強め合い、離れると打ち消し合います。(c) 運動量の範囲を広げて 15 本を足すと、中央だけに狭い塊が残ります。(c) の中段の矢印が塊の幅 Δx です。

すると運動量は一つに定まらず、幅をもちます。この塊の運動量を測ると、重ね合わせた波のどれか一つの運動量が値として得られます。どれが出るかは測るたびに違い、重みの大きい波ほど出やすくなります。第 1 章 で、位置を測ると電子は 1 か所に点として見つかり、どこに出やすいかが $|\psi|^2$ で決まったのと同じ考え方です。測るたびに値がばらつく、その幅が運動量の不確かさ Δp です。これは測定の不手際ではなく、粒子を波で表すこと自体に組み込まれた性質です。

どれほどの幅が要るかは、次のように見積もれます。波数が Δk だけ違う二つの波は、同じ点から出発して距離 x だけ進むと、位相が $\Delta k \cdot x$ だけずれます。このずれが 1 ラジアン程度に達すると山と谷が入れ替わり始め、二つの波は打ち消し合います。したがって、幅 Δx の外で波を打ち消すには $\Delta k \cdot \Delta x \approx 1$、すなわち幅 $\Delta k \sim 1/\Delta x$ の波数を混ぜなければなりません（図 2-13 の下段で、棒の並ぶ範囲がこの幅 $\Delta p = \hbar \Delta k$ です）。ここにド・ブロイの関係 $p = \hbar k$ を入れると、

$$\underbrace{\Delta x \cdot \Delta k \sim 1}_{\text{波の性質}} \quad \Rightarrow \quad \underbrace{\Delta x \cdot \Delta p \sim \hbar}_{p=\hbar k \text{ を代入}} \tag{2.14}$$

となります。左の式は波なら何でも（音でも水面でも）成り立つ関係で、右の式はそれに「波数が運動量である」というド・ブロイの関係を掛け合わせただけです。位置の不確かさ Δx（波動関数の広がりの幅）と運動量の不確かさ Δp（重ね合わせた運動量の幅）は、一方を狭めれば他方が広がる関係にあり、幅をきちんと定義して計算すると、その積には

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \tag{2.15}$$

という下限があります。これを **不確定性原理**（uncertainty principle）と呼びます。この不等式の導出は本書の範囲を越えるので、ここでは結果だけを使います。位置を狭く決めるほど運動量は広がり、逆もまた然りです。

不確定性原理で零点エネルギーを見積もる

零点エネルギーは、この関係から見積もれます。粒子は箱の中にいるので、位置の不確かさは箱の大きさ程度、$\Delta x \approx L$ です。不確定性原理 $\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar/2$ より、運動量には少なくとも

$$\Delta p \gtrsim \frac{\hbar}{2\Delta x} \approx \frac{\hbar}{2L} \tag{2.16}$$

のばらつきが残ります。運動量が 0 に定まらない以上、運動エネルギーも 0 にできません。その大きさはおおよそ

$$\frac{(\Delta p)^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{8mL^2} \tag{2.17}$$

で、さきほどの $E_1 = \pi^2\hbar^2/(2mL^2)$ と同じ $\hbar^2/(mL^2)$ の形をしています（前に付く数は違いますが、どちらも L を小さくすると同じ割合で増えます）。零点エネルギーは、閉じ込めれば運動量が広がるという不確定性の帰結として、必然的に現れるのです。そして箱を小さく（L を小さく）するほど零点エネルギーは大きくなります。

この見積もりは、箱に限らず一般に言えます。波動関数の広がりの幅が Δx なら、運動エネルギーは $(\Delta p)^2/(2m) \gtrsim \hbar^2/(8m(\Delta x)^2)$ より小さくなれません。幅が狭いほど、運動エネルギーの **下限** が上がるのです（幅を半分にすると、下限は 4 倍）。「下限」と言うのは、幅が広くても運動エネルギーの大きい波があるからです。たとえば箱の ψ_3 は ψ_1 と同じ箱に入っていますが、節が多く細かく振動するので、運動エネルギーは 9 倍です。逆向きに読むと、電子が広い範囲に広がれるようになれば、運動エネルギーの下限は下がります。第 5 章 で見るように、電子が二つの原子核にまたがって広がる（非局在化する）と運動エネルギーが下がることが、化学結合ができる駆動力になります。

零点エネルギーは、閉じ込める粒子の質量にもよります。$E_1 = h^2/(8mL^2)$ は質量 m に反比例するので、同じ箱でも、重い粒子ほど零点エネルギーは小さくなります（質量が 4 倍なら E_1 は 1/4 です。2.3 節の振動の角振動数 $\omega = \sqrt{k/m}$ のように平方根で効くのとは違います）。電子と陽子で比べてみましょう。原子の大きさ程度の $L = 0.10$ nm の箱に入れると、電子の E_1 は約 38 eV で、化学結合のエネルギー（数 eV）より一桁大きくなります。陽子は電子の 1836 倍重いので、同じ箱での E_1 は 1/1836 の約 0.02 eV にすぎません。原子の中の電子は量子力学でしか扱えないのに、原子核はしばしば古典的な粒子のように扱えるのは、この質量の差のためです。ただし原子核の零点エネルギーも 0 ではありません。2.3 節の分子振動では、最低準位でも原子が振動し続ける零点振動として現れます。

不確定性原理は、化学にとって大事な問いにも答えます。電子はなぜ原子核に落ち込まないのでしょうか。核の引力だけを考えると、電子は核に近づくほど位置エネル

ギーが下がるので、いくらでも近づいて核に落ち込むはずです（第 1 章 で見た古典的な原子模型の困難）。水素原子の電子が核から距離 r ほどの範囲に閉じ込められているとすると、運動量は $\Delta p \approx \hbar/r$ ほどばらつき、運動エネルギーは $T \approx \hbar^2/(2mr^2)$ になります（箱の $E_1 \propto 1/L^2$ と同じ形です）。核の引力による位置エネルギー $V = -e^2/(4\pi\varepsilon_0 r)$ は r を小さくすると下がりますが、T はそれより速く、$1/r^2$ で増えます。合計 $E = T + V$ は $r \approx 0.053$ nm で最小になり、そのとき $E \approx -13.6$ eV です（図 2-14）。これは 第 3 章 で求める水素原子の大きさ（ボーア半径）とイオン化エネルギーにほぼ一致します。ここまで一致するのは $\Delta p \approx \hbar/r$ と置いた見積もりのたまたまで、大事なのは桁と、谷ができることです。原子に決まった大きさがあり、電子が核に落ちないのは、閉じ込めによる運動エネルギーが核の引力とつり合うからです。

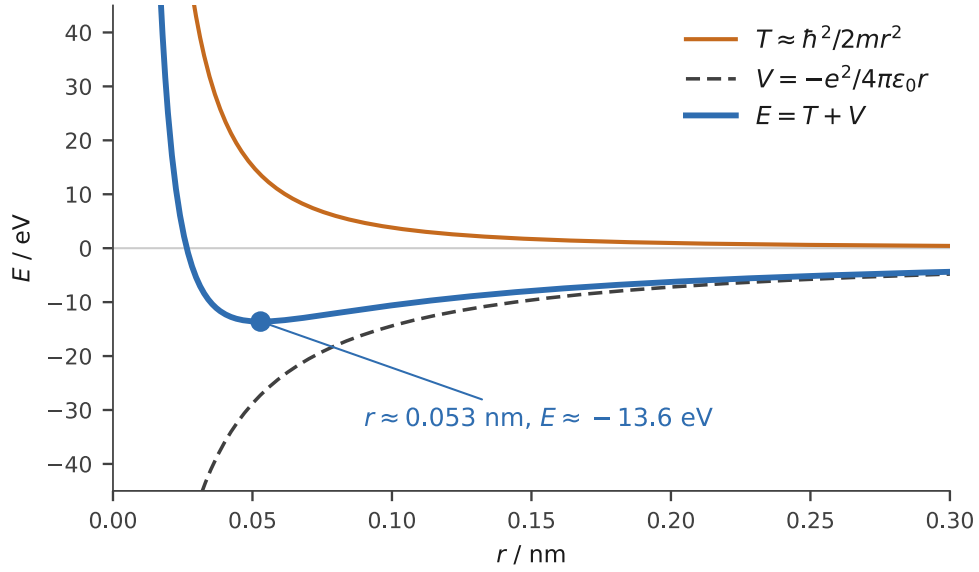


図 2-14　不確定性原理による原子の大きさの見積もりです。水素原子の電子が核から距離 r の範囲にいるとき、運動エネルギー $T \approx \hbar^2/(2mr^2)$（橙）は r を小さくすると急に増え、核の引力の位置エネルギー $V = -e^2/(4\pi\varepsilon_0 r)$（黒の破線）は下がります。合計 E（青）は $r \approx 0.053$ nm で最小（$E \approx -13.6$ eV）になり、電子は核に落ち込みません。

よくある誤解

「最低エネルギー状態では粒子は静止している」は誤解です。閉じ込めがある限り最低エネルギー $E_1 \neq 0$ が残り、粒子は決して静止できません（不確定性原理の帰結）。

発展　運動量の分布で見る最低状態

試験の範囲外

箱の最低状態を、運動量の側から直接見ることもできます（図 2-15）。ψ_1 の運動量は一点に決まらず、0 を中心に幅をもって分布します。$\psi_1 = \sqrt{2/L}\sin(\pi x/L)$ は、右向き（運動量 $+h/2L$）と左向き（$-h/2L$）に進む二つの波を重ねた定在波（第 1 章の跳ね返り）を、箱の外で 0 に切り取ったものだからです。平均の運動量は 0 ですが、運動量の 2 乗の平均はちょうど $(h/2L)^2 = (\pi\hbar/L)^2$ で、これを $2m$ で割ったものが E_1 そのものです。止まった粒子なら運動量は $p = 0$ の一点に決まるはずで、閉じ込めた粒子はそうはなれません。箱を半分にすると、分布の幅は 2 倍、E_1 は 4 倍になります。

不確定性原理の $\Delta x \cdot \Delta p$ は、測ったときの値のばらつき（標準偏差）です。ψ_1 について計算すると、位置のばらつきは $\Delta x = L\sqrt{1/12 - 1/(2\pi^2)} \approx 0.18L$、運動量のばらつきは $\Delta p = \pi\hbar/L$ で、積は $\Delta x \cdot \Delta p \approx 0.57\hbar$ です。たしかに下限の $\hbar/2$ を上回っています。本文の見積もりで $\Delta x \approx L$ と置いたのは桁を見るための粗い置き方で、不確定性原理が教えるのは、下限と桁までです。

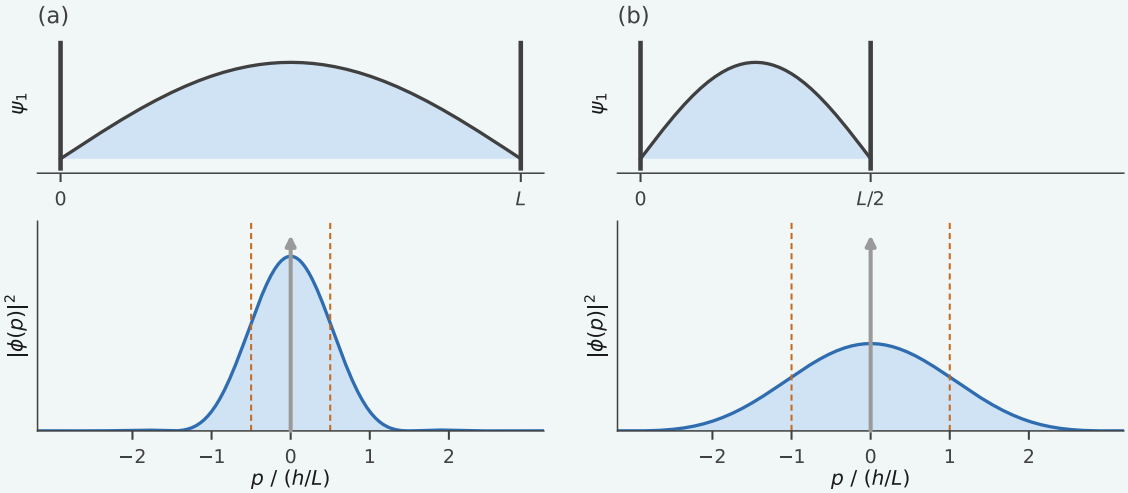


図 2-15　箱の最低状態 ψ_1（上）と、その運動量 p の分布 $|\varphi(p)|^2$（下）です。(a) 長さ L の箱、(b) 長さ $L/2$ の箱で、横軸の目盛りは共通（単位 h/L）です。灰の矢印は、止まった粒子なら運動量が $p = 0$ の一点に決まることを示します。橙の破線は ψ_1 を右向きと左向きの波に分けたときの運動量 $\pm h/2L$（(b) では $\pm h/L$）で、分布の幅の目安です。箱が狭いほど分布は広がります。

2.2.1　壁をすり抜ける：トンネル効果（発展）

この節は発展です。第 13 章で有機 EL（organic light-emitting diode, OLED）の電荷注入を読むときに使いますが、初読では飛ばして 2.3 節の調和振動子へ進んでもかまいません。

ここまで箱の壁は「無限に高い」と仮定してきました。現実の壁、たとえば分子と電極のすきまや、反応の途中に立ちはだかるエネルギーの山は、高さが有限です。壁の高さが有限になると、量子力学は古典力学とはっきり違う答えを出します。

求めたいもの は、高さ V_0・厚さ d の壁に、エネルギー $E < V_0$ の粒子がぶつかったとき、壁の向こうへ抜ける確率です。古典力学なら、乗り越えるエネルギーが足りない粒子は必ず跳ね返され、抜ける確率は 0 です。**物理的な仮定** は、壁の中でもシュレディンガー方程式が成り立つ、ということだけです。壁の中（$0 < x < d$、$V = V_0$）では

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V_0\psi(x) = E\psi(x) \tag{2.18}$$

となります。$V_0\psi$ を右辺へ移して整理すると

$$\psi''(x) = \kappa^2\psi(x), \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \tag{2.19}$$

です。$E < V_0$ なので右辺の κ^2 は正で、2.1 節の $\psi'' = -k^2\psi$ とは符号が逆です。**式変形**。二階微分すると正の定数倍で戻る関数は指数関数で、一般解は $\psi = Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x}$ です。二つの項の役割を見ておきましょう。第 1 項は壁の奥へ進むほど小さくなる減衰解、第 2 項は奥へ進むほど大きくなる増大解です。もし増大解が主役なら、粒子は壁の入口より奥のほうで見つかりやすいことになり、壁を厚くするほど中の確率が際限なく増えてしまいます。それでは全確率が 1 に収まりません。入口で入射した波が壁の中へしみ込んでいく状況では、減衰解が主役でなければならず、増大解の係数 D は壁が厚いほど無視できるほど小さくなります。こうして壁の中で波動関数は

$$\psi(x) \propto e^{-\kappa x} \tag{2.20}$$

と、振動せずに指数関数的に減っていきます（図 2-16）。壁を抜けきった $x = d$ での振幅は入口の $e^{-\kappa d}$ 倍で、粒子が見つかる確率は振幅の二乗ですから、壁を抜ける確率（**透過率**）はおおよそ

$$T \approx e^{-2\kappa d} \tag{2.21}$$

です。「おおよそ」と言うのは、壁の両面での波の反射や、さきほど無視した小さな増大解の分を落としているからです。それらを取り込むと $e^{-2\kappa d}$ の前に 1 程度の係数が付きますが、透過率が壁の厚さとともに指数関数的に減るという肝心の性質は変わりません。本書ではこの指数の部分だけを使います。**結果の解釈**。壁の中でも波動関数はゼロにならず、壁が有限の厚さなら向こう側にしみ出した分が残ります。これが **トンネル効果**（tunneling）です。エネルギーが足りなくても、粒子は壁を「乗り越える」のではなく「すり抜け」ます。

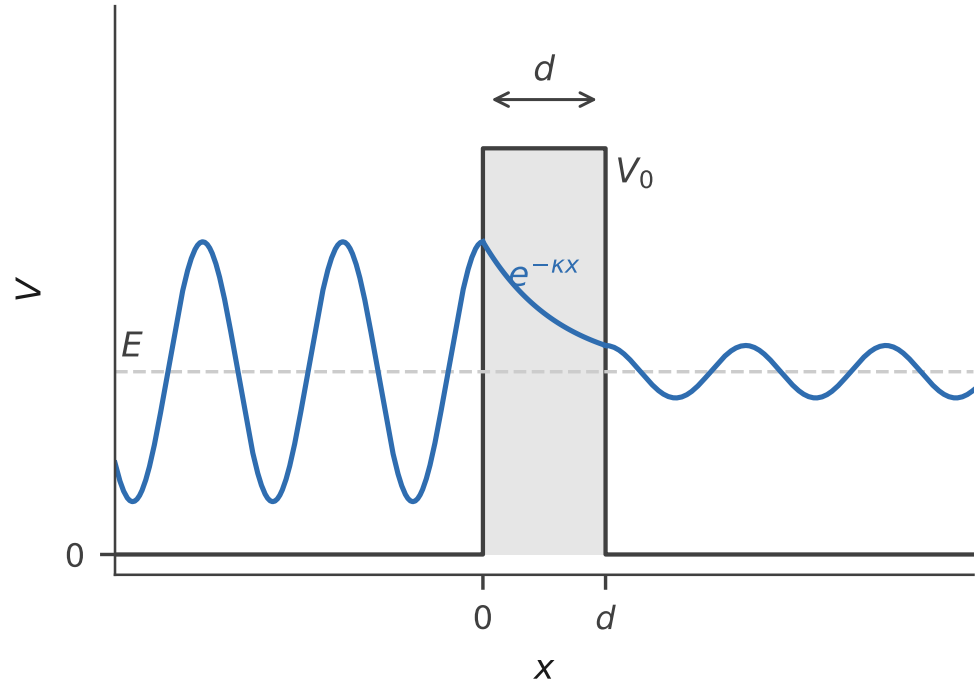


図 2-16　高さ V_0・厚さ d の有限の壁（灰色）にエネルギー $E < V_0$ の粒子が左から入射したときの波動関数です。壁の外では振動し、壁の中では $e^{-\kappa x}$ で減衰し、壁の向こうには小さな振幅の波が残ります。透過率は入口と出口の振幅の比の二乗 $e^{-2\kappa d}$ です。

数値を入れてみましょう。電子（$m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg）が、自分のエネルギーより $V_0 - E = 1.0$ eV 高い壁に出会うとします。

$$\kappa = \frac{\sqrt{2(9.11\times10^{-31})(1.60\times10^{-19})}}{1.05\times10^{-34}} \approx 5.1\times10^{9}\,\mathrm{m^{-1}} = 5.1\,\mathrm{nm^{-1}} \tag{2.22}$$

壁の厚さが $d = 0.5$ nm なら $2\kappa d \approx 5.1$ で $T \approx e^{-5.1} \approx 6\times10^{-3}$、$d = 1.0$ nm なら $T \approx e^{-10} \approx 4\times10^{-5}$ です。厚さが 0.1 nm（原子一個分）増えるごとに、透過率は $e^{-1} \approx 1/3$ に落ちます。この「原子一個分で三分の一」という鋭い距離依存性を逆手にとったのが **走査トンネル顕微鏡**（STM）です。金属の針を試料表面に 1 nm 弱まで近づけ、すきまをトンネルして流れる電流を一定に保ちながら針を走らせると、表面の原子一個一個の凹凸が像になります（図 2-17）。

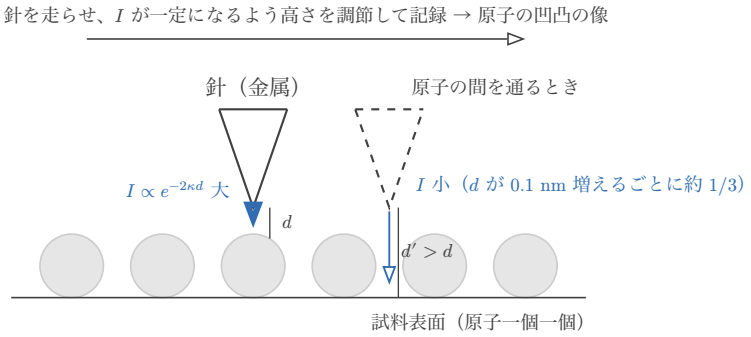


図 2-17　走査トンネル顕微鏡（STM）の原理です。金属の針を試料表面に 1 nm 弱まで近づけると、針と表面のすきま d を電子がトンネルして電流 $I \propto e^{-2\kappa d}$ が流れます。針が原子の真上（実線）では d が小さく電流が大きく（太い矢印）、原子の間（破線）では d が大きく電流が小さくなります（細い矢印）。d が原子一個分（0.1 nm）増えるごとに電流が約 1/3 に落ちる鋭い距離依存性のおかげで、電流を一定に保つように針の高さを調節しながら走らせると、その高さの記録が原子一個一個の凹凸の像になります。

要点

有限の壁の中で波動関数は $e^{-\kappa x}$（$\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$）で減衰し、厚さ d の壁を抜ける透過率は $T \approx e^{-2\kappa d}$ です。壁が薄いほど、壁が低いほど、粒子が軽いほど、すり抜けやすくなります。

κ の式に質量 m が入っていることにも注意してください。陽子は電子の 1836 倍重いので κ は $\sqrt{1836} \approx 43$ 倍になり、上と同じ 0.5 nm の壁でも $2\kappa d \approx 220$、透過率は e^{-220} と事実上ゼロになります。原子の中でトンネルが実際に効くのは、電子と、原子の中で最も軽い水素（プロトン）だけです。酸や酵素の反応で水素が移るとき、山を越えずにすり抜ける経路が寄与し、水素を重水素に変えると（質量が 2 倍で κ が $\sqrt{2}$ 倍）反応が目に見えて遅くなることがあります。材料の現場では、第 13 章の

有機 EL で電極から分子へ電子や正孔を注入する場面、フラッシュメモリで薄い絶縁膜を通して電荷を出し入れする場面が、どちらもトンネル効果そのものです。

2.3　調和振動子：等間隔準位 $E_v = \hbar\omega(v + 1/2)$、零点エネルギー $1/2\hbar\omega$

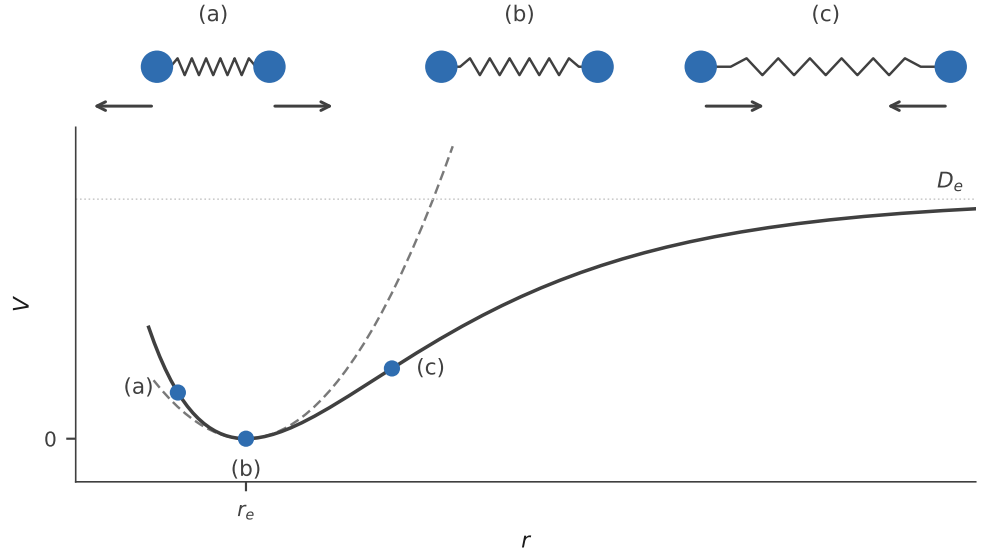


図 2-18　二原子分子の結合の谷です。上は玉とばねで描いた分子で、(a) 縮めた形、(b) 平衡の形、(c) 伸ばした形です。矢印は原子にはたらく力の向きで、(a) では押し広げられ、(c) では引き戻されます。下は核間距離 r に対するポテンシャルエネルギー V（実線）で、(a)〜(c) の形が谷のどこにあたるかを点で示しました。r_e は平衡の結合距離、D_e は谷の深さで、結合の強さの目安です（実際に結合を切るのに要るエネルギー D_0 は、谷の底に残る零点エネルギー（このあと調和振動子で見ます）の分だけ D_e より小さくなります）。谷底の近くは、破線の放物線とほぼ重なります。

次に、二つめの解ける模型に進みます。分子の中の原子核も、じつは閉じ込められています。二原子分子の二つの核を近づけすぎると反発して押し戻され、引き離そうとすると結合が引き戻します（図 2-18）。核間距離 r に対するポテンシャルエネルギーは、平衡の結合距離 r_e を底にもつ谷の形になり、核はこの谷の中に閉じ込められています。一次元の箱が切り立った硬い壁による閉じ込めだったのに対し、こちらはなだらかな壁による閉じ込めです。谷の底では V の傾きが 0 なので、底からのずれ $x = r - r_e$ で V を展開すると（底の高さを $V = 0$ にとります）1 次の項は消え、最初に残るのは x^2 の項です（付録 A.1 の一次近似を、もう一つ先の項まで進めたもの）。そのため、どんな谷も底の近くでは放物線 $1/2\,kx^2$ でよく近似でき、ばね定数

k（2.1 節の波数 k とは別の量です）は谷底の曲がり方（r_e での $\mathrm{d}^2V/\mathrm{d}r^2$）で決まります。結合が強いほど、谷は深いだけでなく底が狭く、k も大きくなります（表 2-1 の C–C・C=C・C≡C の k の列）。

> **定義：調和振動子（harmonic oscillator）**
>
> ポテンシャルの谷の底を放物線 $V(x) = 1/2\,kx^2$ で近似した振動の模型です。分子振動を扱う出発点になります。

ばね定数 k のばねにつながれた質量 m の粒子を考えると、ポテンシャルは

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \tag{2.23}$$

です。ω は振動の角振動数で、1 秒あたりの往復回数である振動数 ν とは $\omega = 2\pi\nu$ の関係にあります（1 往復を角度 2π に対応させた数え方です）。$\omega = \sqrt{k/m}$ は、高校物理のばね振り子の周期 $T = 2\pi\sqrt{m/k}$ と同じ式で、$\omega = 2\pi/T$ です。ここまでは古典力学のばねの話で、量子力学はこの $V(x)$ をシュレディンガー方程式に入れるところから始まります。**求めたいもの** は、やはり許されるエネルギー E と波動関数 $\psi(x)$ で、解くべき方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\psi(x) = E\psi(x) \tag{2.24}$$

です。箱のときと違ってポテンシャルが x^2 で効くため、解はサインではなく、中央で大きく外側で急に小さくなる釣鐘型になります。そこで基底状態を

$$\psi_0(x) = e^{-ax^2/2} \tag{2.25}$$

（$a > 0$ は未知の定数。規格化定数は省いて形だけを見ます）と見当をつけ、方程式に入れて a と E を決めましょう。一階微分は $\psi_0'(x) = -ax\psi_0$、もう一度微分すると（積の微分）$\psi_0''(x) = -a\psi_0 - ax\psi_0' = (a^2x^2 - a)\psi_0$ なので、代入して両辺を ψ_0 で割ると

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}a^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\right)x^2 + \frac{\hbar^2}{2m}a = E \tag{2.26}$$

となります。左辺は x に依存する項（x^2 の係数）と定数項に分かれますが、右辺 E は定数です。これがすべての x で成り立つには、x^2 の係数が消えなければなりません。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}a^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad a = \frac{m\omega}{\hbar} \tag{2.27}$$

これで釣鐘の幅 a が決まりました。残った定数項がそのままエネルギーで、

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m}a = \frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{m\omega}{\hbar} = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{2.28}$$

が得られます。基底状態のエネルギーが $1/2\hbar\omega$、すなわちここでも零点エネルギーが残ることが、代入だけで確かめられました。

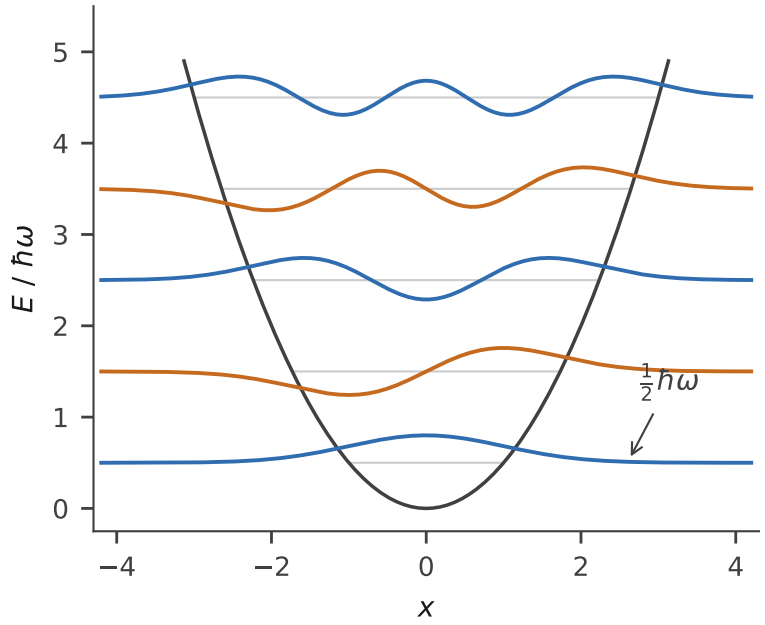


図 2-19　調和振動子のポテンシャル $V = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$（黒）と、等間隔に並ぶエネルギー準位、および各準位の波動関数 ψ_v です。横軸は平衡位置からの変位 x、縦軸はエネルギー（$\hbar\omega$ 単位）で、各準位の高さを基線にして ψ_v を重ねて描いています。青は偶関数、橙は奇関数の状態です。最低準位でも $1/2\hbar\omega$ の零点エネルギーが残ります。

より高い状態は、この釣鐘（ガウス関数）に多項式（エルミート多項式）を掛けた形になります。その完全な導出は本書の範囲を越えるので結果だけを使いますが、許されるエネルギーは

$$E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad v = 0, 1, 2, \ldots \tag{2.29}$$

という簡潔な形になります。v は振動の量子数です（アルファベットの v。振動数の ν（ギリシャ文字のニュー）とは別の文字です）。この式が表すのは、準位が $\hbar\omega$ の **等間隔** で並ぶことです。隣り合う準位の差は

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \hbar\omega \tag{2.30}$$

で、v によらず一定です。放物線ポテンシャルの上に等間隔の準位が乗り、各準位に釣鐘型の波動関数が対応する様子を 図 2-19 に示します。

要点

調和振動子：

$$E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad v = 0, 1, 2, \ldots \tag{2.31}$$

準位は $\hbar\omega$ の等間隔に並びます。最低準位（$v = 0$）でも零点エネルギー $1/2\hbar\omega$ が残ります。

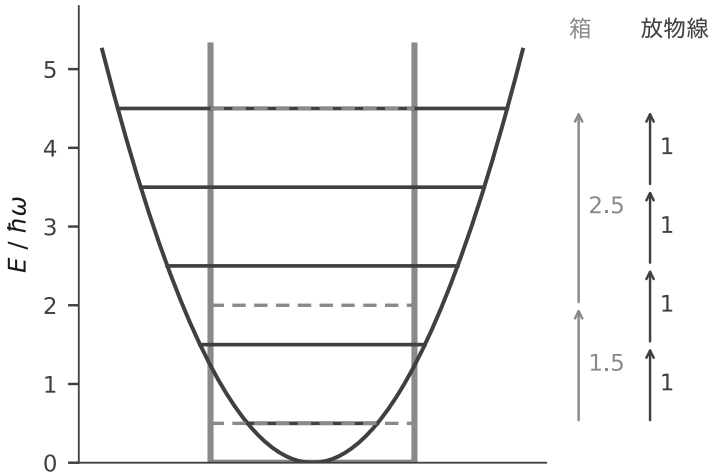


図 2-20　一次元の箱（灰の破線）と放物線の谷（黒の実線）の準位を、いちばん下の準位をそろえて同じ目盛り（$\hbar\omega$ 単位）で重ねたものです。灰の太線が箱の壁、黒の曲線が放物線の谷で、箱の長さは、いちばん下の準位がそろう長さにしてあります。箱の間隔は 1.5、2.5 と上ほど広がり、放物線の間隔はどれも 1（$\hbar\omega$）です。放物線の準位の線は折り返し点のあいだに引いてあり、上の準位ほど粒子の動ける幅が広がります。

一次元の箱と比べると、閉じ込め方の違いが準位の並び方の違いになって現れます（図 2-20）。切り立った壁の箱では上の準位ほど間隔が広がり（$E \propto n^2$）、なだらかな

放物線の谷では等間隔です。どちらも閉じ込めによって準位がとびとびになり、最低準位に零点エネルギーが残る点は共通です。量子数は、箱では $n = 1$ から、振動子では $v = 0$ から数えますが、どちらも最低準位のエネルギーは 0 ではありません。

発展　実在の結合はモース型：高い準位ほど間隔が詰まる

試験の範囲外

調和振動子は、結合の谷の底の近くを放物線で近似した模型でした（図 2-18）。実在の結合ポテンシャルは放物線ではなく、引き伸ばすと解離するモース（Morse）型の非調和な形で、高い v では準位間隔が $\hbar\omega$ より詰まり、解離エネルギー D_e で頭打ちになります（図 2-21）。次の 2.4 節の赤外分光で基本の吸収（$v = 0 \to 1$）を扱うかぎりは谷の底の近くしか使わないので、調和近似で十分に言い当てられます。解離や倍音など非調和性が効く場面は本書の範囲を越えるので、ここでは図で形を見るにとどめます。

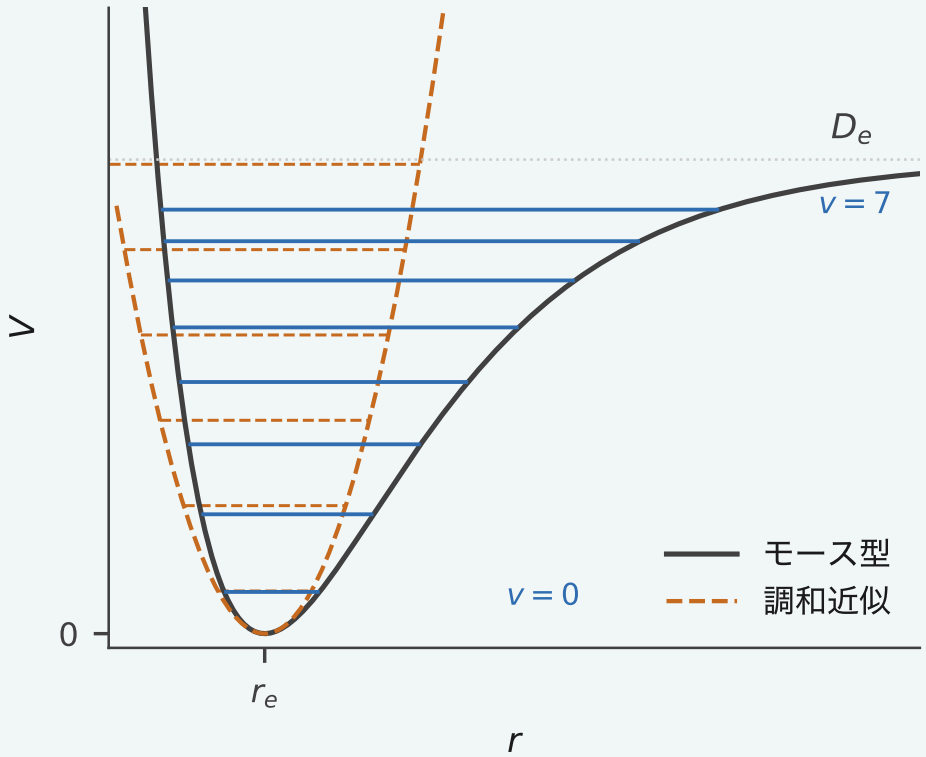


図 2-21　モース型ポテンシャル（黒の実線）と、谷底で同じ曲率をもつ放物線（橙の破線）の比較です。横軸は核間距離 r、縦軸はポテンシャルエネルギー V です。谷底の近くでは両者はほぼ重なりますが、結合を伸ばす側では放物線が上へ離れ、モース型は解離エネルギー D_e で頭打ちになります。準位はモース型（青の実線）では上へ行くほど間隔が詰まり、調和近似（橙の破線）では等間隔のままです。

発展　なぜ放物線の谷では等間隔になるのか：広がる箱で見積もる　試験の範囲外

箱の準位は $E_n = n^2h^2/(8mL^2)$ で、箱が広いほど間隔は詰まります。放物線の谷では、粒子の動ける幅が一定ではありません。エネルギー E の粒子が古典的に折り返す点は $1/2\,m\omega^2x^2 = E$ から $x = \pm\sqrt{2E/(m\omega^2)}$ で、幅 $L = 2\sqrt{2E/(m\omega^2)}$、つまり $L^2 = 8E/(m\omega^2)$ はエネルギーとともに広がります（図 2-20）。この幅の箱だとみなして箱の式に入れると

$$E = \frac{n^2h^2}{8m}\cdot\frac{m\omega^2}{8E} \quad\Rightarrow\quad E^2 = \frac{n^2h^2\omega^2}{64} \quad\Rightarrow\quad E = n\frac{h\omega}{8} = \frac{\pi}{4}n\hbar\omega \tag{2.32}$$

となり、E は n の 2 乗ではなく 1 乗に比例します。上の準位ほど幅が広がって間隔を詰める効果が、n^2 で開く効果をちょうど打ち消すのです。前の数 $\pi/4 \approx 0.79$ は正しい値（間隔 $\hbar\omega$）と違いますが、等間隔になることはこの見積もりで分かります。壁が放物線より速く開く水素原子の $1/r$ の谷では、上ほど間隔が詰まります（第 3 章）。

2.4　分子振動への橋渡し

調和振動子は、そのまま分子振動の模型になります。二原子分子を「ばねでつながれた二つの原子核」とみなすと、その伸縮振動はまさに調和振動子であり、振動の角振動数は $\omega = \sqrt{k/\mu}$ で決まります。k は結合の硬さ、μ は二つの原子核の質量から作る **換算質量**（reduced mass）で、二体の振動を一つの粒子の振動に置き換えたときの質量です。$\mu = m_{\mathrm{A}}m_{\mathrm{B}}/(m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}})$（積 ÷ 和）で、$\mu$ はいつも軽いほうの質量より小さく、片方がずっと重いと軽いほうの質量に近づきます（C–H では $12 \times 1/13 \approx 0.92$ u（u は原子質量単位）で、ほぼ H の質量です。振動ではほとんど H だけが動きます）。

等間隔の準位 $E_v = \hbar\omega(v + 1/2)$ のあいだを電子ならぬ原子核が行き来するとき、$\Delta E = \hbar\omega$ に等しいエネルギーの赤外線を吸収・放出します。ただし、どの準位間でも遷移できるわけではなく、調和振動子では $\Delta v = \pm 1$ の遷移だけが許されます（選択則。導出は本書の範囲を超えるので結果だけ使います）。準位が等間隔なので、どの準位から 1 段上がっても吸う光子のエネルギーは同じ $\hbar\omega$ で、吸収は結合ごとに 1 か所に現れます。$\hbar\omega$ は代表的な結合で約 0.1〜0.45 eV（次の段落の波数で 800〜3600 $\mathrm{cm^{-1}}$）で、1.1 節末の発展の図（図 1-8）でいえば赤外線の光子 1 個です。赤

外線が結合を切らずに分子を振動させるのは、このためです。これが **赤外分光** (IR) や **ラマン分光** の原理です。

材料や化学の現場では、この吸収の位置 (振動数) が「どんな結合がそこにあるか」の指紋になります。$\omega = \sqrt{k/\mu}$ を読み替えれば、硬い結合 (k 大) や軽い原子 (μ 小) ほど高い振動数に現れる、と予測できます。実際、C≡C や C–H の伸縮は高波数側に出ます。分光では振動数を **波数** $\tilde{\nu}$ で表します。波数は 1 cm の長さに入る光の波の数で、$\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$、単位は cm^{-1} です。振動数に比例するので、高波数は振動数が高い側です (2.1 節の波数 $k = 2\pi/\lambda$ と同じ語ですが、2π を付けない慣用の量で、記号も $\tilde{\nu}$ で区別します)。代表的な結合の吸収の位置を 表 2-1 と 図 2-22 にまとめました。μ の列を見ると H を含む結合だけが 1 に近く、k の列を見ると炭素どうしは単結合・二重結合・三重結合の順に大きくなります。そのため H を含む O–H や C–H は高波数側にまとまり、炭素どうしの結合は多重結合ほど高波数へ動きます。$\sqrt{k/\mu}$ から計算した波数は、実測の範囲をおおよそ言い当てています。有機化合物の赤外スペクトルで、$3000\,\mathrm{cm}^{-1}$ 付近の C–H や $1700\,\mathrm{cm}^{-1}$ 付近の C=O の吸収から官能基を読み取れるのは、この関係のおかげです。単純な放物線近似が、高分子の構造解析やその場計測の基礎になっているわけです。

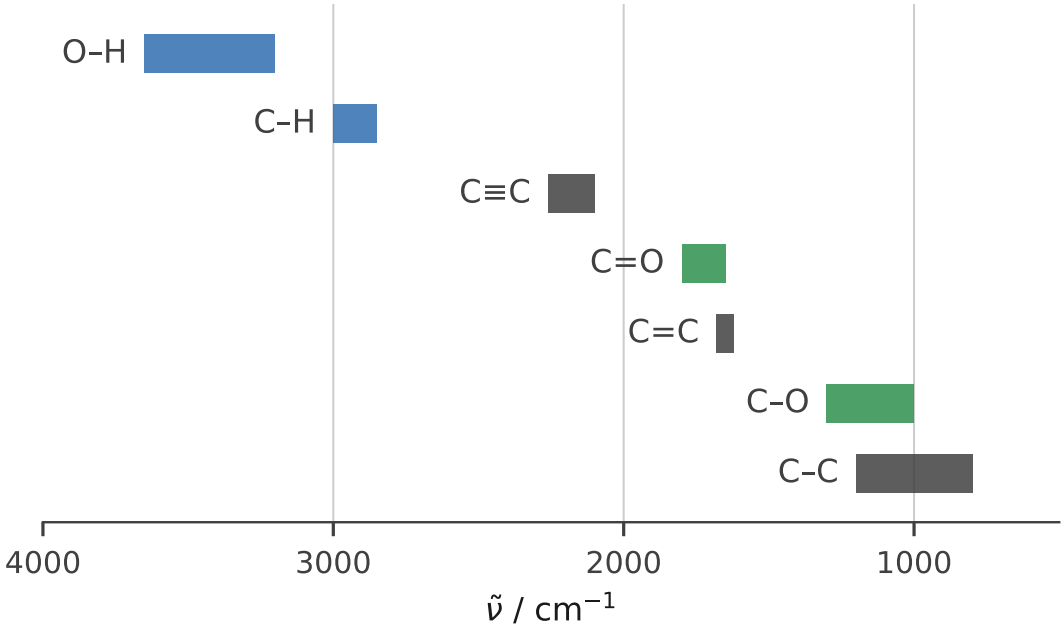


図 2-22　表 2-1 の吸収の位置を、赤外スペクトルの慣例どおり左を高波数にして並べたものです。H を含む結合（青）は高波数側にまとまり、炭素どうしの結合（灰）は単結合・二重結合・三重結合の順に高波数へ動きます。O を含む結合は緑で示しました。

表 2-1　代表的な結合の伸縮振動による赤外吸収の位置です。おおよその範囲で、分子の構造や水素結合などの環境によって動きます。k は力の定数で、それぞれの結合をもつ小さな分子（O–H・C–O はメタノール、C–H はメタン、C≡C はプロピン、C=O はホルムアルデヒド、C=C はエチレン、C–C はエタン）の伸縮振動の実測の波数（NIST のデータベース CCCBDB による）から、同じ式で逆算した値です。μ は原子の質量を整数（H = 1、C = 12、O = 16）として求めた換算質量で、計算の列は $\tilde{\nu} = \sqrt{k/\mu}/(2\pi c)$ です。

結合	吸収の位置（$\mathrm{cm^{-1}}$）	k（N/m）	μ（u）	計算（$\mathrm{cm^{-1}}$）	読み方
O–H	3200–3650	750	0.94	3680	μ が小さい
C–H	2850–3000	460	0.92	2910	μ が小さい
C≡C	2100–2260	1590	6.0	2120	k が大きい
C=O	1650–1800	1230	6.9	1750	二重結合
C=C	1620–1680	930	6.0	1620	二重結合
C–O	1000–1300	430	6.9	1030	単結合
C–C	800–1200	350	6.0	1000	単結合（吸収は弱い）

機器分析で実際に目にする赤外スペクトルは、横軸に波数（左が高波数）、縦軸に透過率をとり、赤外線を吸収した所が下へくぼむ形で描かれます（図 2-23）。くぼみの位置を 表 2-1 と照らし合わせれば、分子にどの結合があるかが分かります。

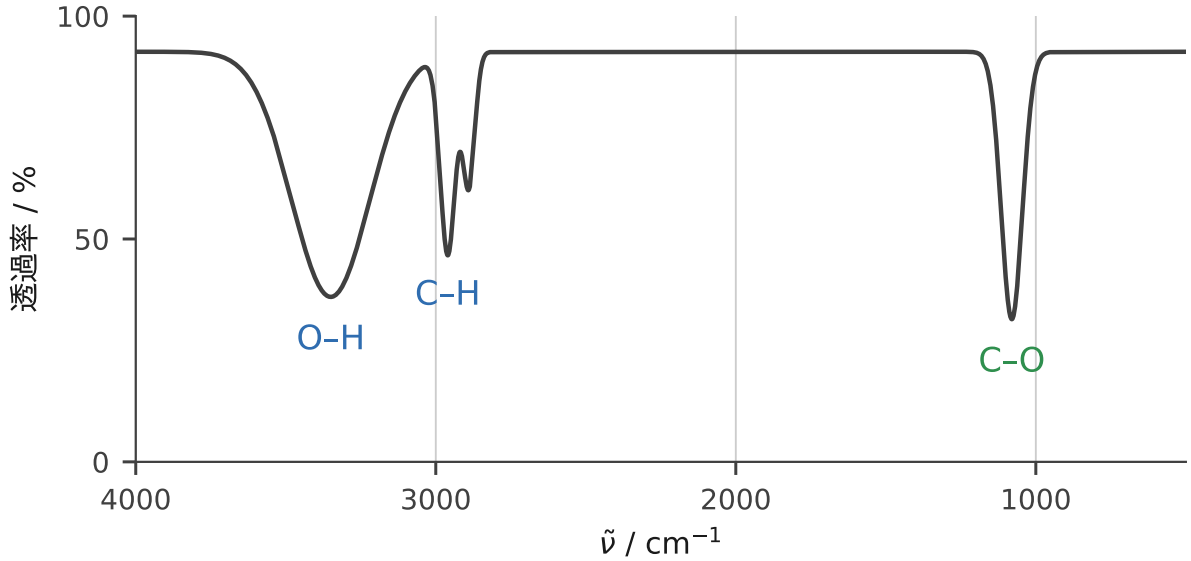


図 2-23　O–H・C–H・C–O をもつ分子の赤外スペクトルの模式図です（実測ではありません）。横軸は波数 $\tilde{\nu}$ で左が高波数、縦軸は透過率で、吸収のある所が下へくぼみます。くぼみの位置は 表 2-1 の範囲に置きました。H を含む O–H と C–H（青）は高波数側、C–O（緑）は低波数側に現れます。

実際に数値を入れて、この模型がどこまで現実を言い当てるか試してみましょう。

例題：CO の伸縮振動の波数

一酸化炭素 CO の結合の力の定数は $k \approx 1902\ \mathrm{N/m}$ です。CO の伸縮振動の角振動数 ω を求め、赤外吸収が現れる波数を実測値と比べましょう。

求めたいもの は振動の角振動数と吸収の波数です。**物理的な仮定** は「CO を調和振動子とみなす」こと。二原子分子では、二つの原子核の相対的な振動が、この節の冒頭で示した換算質量

$$\mu = \frac{m_{\mathrm{C}} m_{\mathrm{O}}}{m_{\mathrm{C}} + m_{\mathrm{O}}} \tag{2.33}$$

をもつ一つの粒子の振動に置き換えられます。$m_{\mathrm{C}} = 1.99 \times 10^{-26}\ \mathrm{kg}$、$m_{\mathrm{O}} = 2.66 \times 10^{-26}\ \mathrm{kg}$ を入れると

$$\mu = \frac{(1.99 \times 10^{-26}) \times (2.66 \times 10^{-26})}{(1.99 + 2.66) \times 10^{-26}} \approx 1.14 \times 10^{-26}\ \mathrm{kg} \tag{2.34}$$

です。これを $\omega = \sqrt{k/\mu}$ に代入して

$$\omega = \sqrt{\frac{1902}{1.14 \times 10^{-26}}} \approx 4.09 \times 10^{14}\ \mathrm{rad/s} \tag{2.35}$$

が得られます。振動数にすると $\nu = \omega/(2\pi) \approx 6.5 \times 10^{13}\ \mathrm{Hz}$、赤外分光で使う波数（$\tilde{\nu} = \nu/c$）にすると、$c = 3.00 \times 10^{10}\ \mathrm{cm/s}$ で割って

$$\tilde{\nu} = \frac{6.5 \times 10^{13}\ \mathrm{Hz}}{3.00 \times 10^{10}\ \mathrm{cm/s}} \approx 2170\,\mathrm{cm^{-1}} \tag{2.36}$$

となります。実測の CO の赤外吸収は約 $2143\,\mathrm{cm^{-1}}$ です。ばね 1 本の単純な模型が、実測をわずか 1% 余りのずれで言い当てたことになります。

$\omega = \sqrt{k/\mu}$ は同位体の見分けにも使えます。C–H 結合の H を重水素 D に置き換えると、換算質量 μ は 0.92 から 1.71 u へ約 2 倍になり、ω は $\sqrt{0.92/1.71} \approx 0.73$ 倍（ほぼ $1/\sqrt{2}$。1/2 倍ではありません）、吸収は約 2900 から約 $2100\,\mathrm{cm^{-1}}$ へ低波数側に動きます。k が変わらないのは、結合の谷をつくるのが電子で、核の質量によらないからです（1.5 節 のボルン・オッペンハイマー近似：核を止めて電子だけを解くの

で、谷の形は同位体で同じです)。ピークの帰属に迷ったときの実験室の常套手段です(章末の数理演習で HCl と DCl について試します)。

まとめ

閉じ込め → 量子化 → 零点エネルギー、という流れが本章の芯です。一次元の箱では境界条件から量子数 n が現れ $E_n \propto n^2/L^2$ に、調和振動子では $\hbar\omega$ の等間隔準位 $E_v = \hbar\omega(v+1/2)$ になりました。どちらも最低準位に零点エネルギーが残り、これは不確定性原理の帰結です。箱を三次元にすると、対称性のために同じエネルギーの状態が複数現れ(縮重)、壁が有限なら波動関数は壁の中で $e^{-\kappa x}$ と減衰しつつ向こう側へしみ出します(トンネル効果、$T \approx e^{-2\kappa d}$)。$E \propto 1/L^2$ は量子ドットや色素の色(第 12 章)へ、等間隔準位は分子振動と赤外分光へつながります。

章末問題

概念確認

1. 箱の中の粒子で、エネルギーがとびとびになるのはどの条件のためですか。一言で説明してください。
2. 「粒子が静止すれば運動エネルギーは 0 になる」という主張は、なぜ量子力学では成り立たないのでしょうか。零点エネルギーと不確定性原理の言葉で述べてください。

図示

1. 一次元の箱について、$n = 1, 2, 3$ の波動関数 ψ_n と確率密度 $|\psi_n|^2$ をそれぞれ描き、内部の節の数を答えてください。
2. 調和振動子のポテンシャルの上に、$v = 0, 1, 2$ の等間隔準位を描き入れてください。

数理演習

1. 境界条件 $\psi(0) = \psi(L) = 0$ から $k_n = n\pi/L$ が導かれる過程を、自分の手で再現してください。
2. 箱の長さ L を半分にすると、基底状態のエネルギー E_1 は何倍になりますか。

3. 長さ $L = 0.5\ \mathrm{nm}$ の箱に入れた電子の E_1 を計算してください（例題にならって）。
4. 基底状態 $\psi_0 = e^{-a x^2/2}$ を調和振動子の方程式に代入し、$a = m\omega/\hbar$ と $E_0 = 1/2\hbar\omega$ を確かめてください。
5. 一辺 L の立方体の箱について、$E \propto n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ の値が小さい順に五つの準位を挙げ、それぞれの (n_x, n_y, n_z) の組と縮重度を答えてください。
6. 塩化水素 HCl の結合の力の定数は $k = 516\ \mathrm{N/m}$ です。例題にならって換算質量 $\mu = m_{\mathrm{H}} m_{\mathrm{Cl}} / (m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Cl}})$ を求め（$m_{\mathrm{H}} = 1.008\ \mathrm{u}$、$m_{\mathrm{Cl}} = 34.97\ \mathrm{u}$、$1\ \mathrm{u} = 1.661 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$）、伸縮振動の波数 $\tilde{\nu} = \omega/(2\pi c)$ を計算して実測の $2886\,\mathrm{cm^{-1}}$ と比べてください。次に、H を重水素 D（$m_{\mathrm{D}} = 2.014\ \mathrm{u}$）に置き換えた DCl の波数を、$\omega \propto 1/\sqrt{\mu}$ を使って見積もってください。
7. （発展）電子が $V_0 - E = 2.0\ \mathrm{eV}$ の壁に出会うときの κ を求め、厚さ $d = 0.5\ \mathrm{nm}$ の壁の透過率 $T \approx e^{-2\kappa d}$ を見積もってください。本文の $V_0 - E = 1.0\ \mathrm{eV}$ の場合と比べて、何倍に変わりますか。
8. 長さ $L = 1.6\ \mathrm{nm}$ の一次元の箱に残る定在波 ψ_n の波長を、長いほうから三つ答えてください。また、波長 $1.28\ \mathrm{nm}$ の波は残りますか。理由も述べてください。最後に、残る波の波長と $p = h/\lambda$、$E = p^2/(2m)$ から $E_n = n^2 h^2/(8mL^2)$ が得られることを確かめてください。
9. 伸縮振動の吸収は、ニトリルの C≡N で約 $2250\,\mathrm{cm^{-1}}$、チオールの S–H で約 $2570\,\mathrm{cm^{-1}}$ に現れます。結合の硬さ k は同位体で変わらないとして、(1) C≡N の N を $^{15}\mathrm{N}$ に替えたとき（質量の比 C = 12、N = 14 → 15）と、(2) S–H の H を D に替えたとき（S = 32、H = 1 → D = 2）の吸収の波数を見積もってください。(3) 吸収がどの結合のものかを同位体で確かめるとき、H を D に替える方法がよく使われるのはなぜですか。

応用・説明

1. 量子ドットは、粒を小さくするほど発光色が青くなります。この事実を $E \propto 1/L^2$ を使って説明してください。
2. 調和振動子の準位が等間隔であることは、赤外分光にどう効きますか。$\omega = \sqrt{k/\mu}$ に触れつつ、硬い結合・軽い原子が高波数側に出る理由を述べてください。

3. （発展）走査トンネル顕微鏡（STM）が表面の原子一個一個を見分けられる理由を、透過率 $T \approx e^{-2\kappa d}$ の距離依存性から説明してください。また、同じ壁でも陽子が電子よりはるかにトンネルしにくいのはなぜですか。

3

第 3 章

原子軌道と確率密度

化学の教科書の最初のページには、たいてい周期表と並んで、丸い雲やダンベルのような形をした「軌道」の絵が載っています。s 軌道は球、p 軌道はダンベル形、d 軌道は四つ葉のクローバー。私たちはこれらの形を、半ば暗記のように覚えてきました。けれども、なぜ電子はこんな形に広がるのでしょうか。なぜ球や四つ葉であって、四角や星形ではないのでしょうか。

じつは、これらの形は誰かがデザインしたものではありません。前章までに学んだシュレディンガー方程式を水素原子について解くと、この形が答えとして自然に出てくるのです。第 2 章では、粒子を箱に閉じ込めると整数の量子数が現れました。原子でも同じことが起こります。電子を原子核のまわりに閉じ込めると、今度は三つの量子数が現れ、それが軌道の大きさ・形・向きを決めます。本章では、あの見慣れた軌道の絵が、閉じ込めと量子化の帰結としてどう生まれるのかを追いかけます。

この章のねらい

水素原子から 3 つの量子数 (n, l, m) が現れる由来と、s・p・d 軌道の形、確率密度 $|\psi|^2$ の意味を視覚的に理解します。第 2 章の「閉じ込めれば量子化する」という感覚が、こんどは三次元の原子でどう働くのかをつかみ、次章（第 4 章）の多電子原子と周期律を学ぶ準備をします。
この章を終えると、次のことができるようになります。

- **量子数の規則**：(n, l, m) の入れ子の規則を述べ、その範囲がなぜそうなるかを節の数で説明し、軌道の数を数え上げられる（章末問題 概念 1・2・4、数理 2）
- **軌道の形と節**：s・p・d 軌道の形を描き、動径節と角節の数を n, l から求められる（章末問題 概念 5、図示 1・2、数理 3）

- **確率密度の読み方**：ψ の位相と $|\psi|^2$ を区別し、p 軌道の二つのローブの意味と、$|\psi|^2$ と動径分布関数 $P(r)$ の違いを説明できる（章末問題 概念 3、応用 2・3）
- **水素原子の準位**：E_n から遷移で吸収・放出される光のエネルギーを計算できる（章末問題 数理 4・5）

3.1　水素原子と極座標 (r, θ, φ)

前章までは、一次元の直線上に閉じ込めた粒子を考えてきました。原子の中の電子は、三次元の空間を、原子核からの引力を受けながら動きます。もっとも単純な原子は水素原子で、陽子 1 個と電子 1 個からできています。この電子に許されるエネルギーと波動関数を求めることが、本章の **求めたいもの** です。

定義：原子軌道

原子の中の電子 1 個の状態を表す波動関数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ を **原子軌道**（atomic orbital, AO）と呼びます。「軌道」という名前はボーアの模型の名残で、電子が通る道筋でも、電子を入れる容器でもありません。軌道の絵は、この関数の値（符号つき）や $|\psi|^2$ が一定以上になる領域を描いたものです。

高校で学んだ電子殻、第 1 章 で触れたボーアの模型、そして本章の原子軌道は、同じ原子を三つの細かさで描いた模型です。前の模型が間違いだったのではなく、説明できる範囲が順に広がっていきます（表 3-1）。

表 3-1　原子の中の電子を描く三つの模型の対比です。殻の番号 K・L・M は主量子数 $n = 1, 2, 3$ にあたります。

	高校の電子殻	ボーアの模型	原子軌道（本章）
電子の描き方	K・L・M 殻に入る粒	決まった半径の円軌道を回る粒	核のまわりに広がる波。形は波動関数 ψ
説明できること	電子配置、価電子の数	水素原子の線スペクトルの波長	線スペクトル、軌道の形と向き、節、結合の方向
説明できないこと	殻の番号と定員の理由、軌道の形	とびとびになる理由、水素以外の原子	多電子原子は近似が必要（第 4 章）

出発点は、やはりシュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$（第 1 章）です。電子は原子核（電荷 $+e$）から静電引力を受けるので、そのポテンシャルは核からの距離 r だけで決まり、

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{3.1}$$

と書けます。ϵ_0 は真空の誘電率で、負号は引力を表します。核に近い（r が小さい）ほどポテンシャルが深く、電子は引き止められます。三次元では運動エネルギーの項も三方向ぶんになり、ハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V(r) \tag{3.2}$$

となります。m_e は電子の質量です（後で出てくる磁気量子数 m と区別するため、添字を付けて書きます）。ここで ∇^2 はラプラシアンと呼ばれ、三次元での二階微分（x, y, z それぞれの二階微分の和）をまとめた記号です。第 2 章の $\psi''(x)$ を三次元に拡張したもの、と考えてください。

ここで一つ工夫をします。ポテンシャル $V(r)$ が距離 r だけの関数、つまり **球対称** であることに注目しましょう。核を中心とする問題では、直交座標 (x, y, z) よりも、核からの距離 r と二つの角度 (θ, φ) で位置を表す **極座標**（球座標、spherical coordinates）のほうが自然です。図 3-1 のように、r は核からの距離、θ は北極からの角度（天頂角）、φ は経度にあたる角度（方位角）です。地球儀の上の一点を、緯度・経度で指すのと同じ発想です（ただし緯度は赤道から測りますが、θ は北極から測ります。極座標の扱いは付録 A.2 にまとめます）。

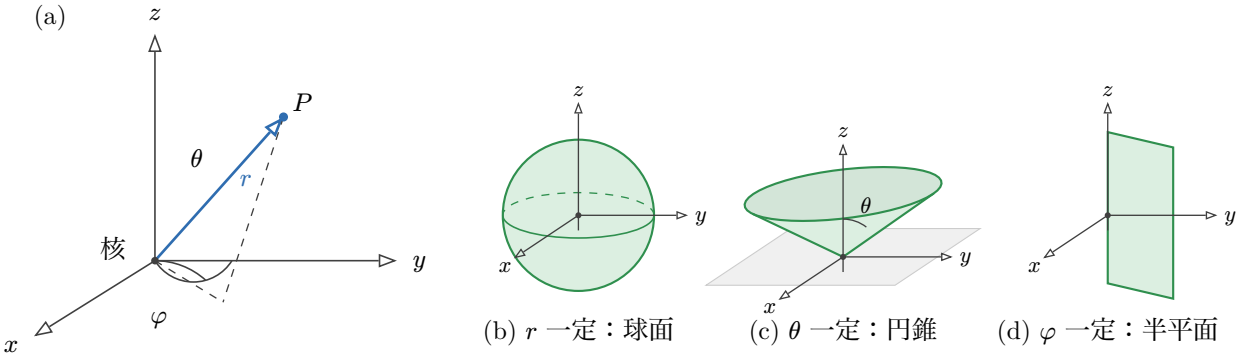


図 3-1　極座標 (r, θ, φ) の定義です。原点に核を置き、電子の位置 P を核からの距離 r、天頂角 θ（z 軸からの角）、方位角 φ（xy 面内の角）で表します。(b)〜(d) は r・θ・φ のどれか一つを一定にした点の集まり（緑）で、3.4 節の節（球面・円錐・核を通る平面）はこの形をとります（核を通る平面は、(d) の半平面 2 枚を合わせたものです）。

三つの変数のどれか一つを一定にした点の集まりは、r なら核を中心とする球面、θ なら z 軸を軸とする円錐（$\theta = \pi/2$ ではちょうど xy 面）、φ なら z 軸を含む縦の半平面になります（図 3-1 (b)〜(d)）。後の 3.4 節で、波動関数がゼロになる面（節）は、この三種類の面の形をとることが分かります。

極座標に移す利点は絶大です。波動関数を「距離の部分」と「角度の部分」の **積** に分けて書けるのです。

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) \tag{3.3}$$

$R(r)$ を **動径部分**（radial part）、$Y(\theta, \varphi)$ を **角度部分**（angular part）と呼びます。この分離のおかげで、一つの難しい三次元方程式が、距離についての方程式と角度についての方程式に分かれ、それぞれを別々に解けばよくなります。第 2 章で一次元の方程式を解いたのと同じ解き方が、ここでも使えます。軌道の「大きさ」は主に $R(r)$ が、「形と向き」は $Y(\theta, \varphi)$ が担う、と覚えておくと見通しがよくなります。この分離が軌道の形にどう現れるかは、3.4 節で節を数えるときに図で見ます。

3.2　3 つの量子数 (n, l, m) と角運動量の量子化

さて、方程式を距離と角度に分けて解くと何が起こるでしょうか。第 2 章の一次元の箱では、両端をゼロにする境界条件から一つの量子数 n が現れました。水素原子では変数が r, θ, φ の三つに分かれ、それぞれに「波がつながる」条件（r では遠方でゼロになる条件、θ では z 軸上でも値が有限にとどまる条件、φ では一周しても

とに戻る条件）が課されるので、量子数もちょうど三つ現れます。それが **主量子数** n、**方位量子数** l、**磁気量子数** m です。ここで大切なのは、これらが互いに勝手な値をとれるのではなく、階段状に縛り合っている点です。

まず、エネルギーを決める主量子数 n から見ましょう。n は、動径部分 $R(r)$ の方程式（遠方でゼロになる条件）を解くと現れ、

$$n = 1, 2, 3, \ldots \tag{3.4}$$

の正の整数をとります。n は軌道の大きさとエネルギーを決めます。じっさい、水素原子のエネルギーを解くと、n だけで

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -13.6 \text{ eV} \cdot \frac{1}{n^2} \tag{3.5}$$

と書けます（導出には動径方程式の特殊関数が必要になるため、ここでは結果だけを使います。「遠くで 0」の条件からこの式が選ばれる様子は、節末の発展で見ます）。n が大きいほどエネルギーは 0 に近づき、軌道は大きく広がります。負号は「束縛されている」（自由な電子より安定）ことを表し、$n = 1$ の基底状態でもっとも低い -13.6 eV になります。

13.6 eV は実測のイオン化エネルギーと一致します。電子を取り去った状態は $E = 0$ にあたるので、準位 n の電子を取り去るのに要るエネルギーは $|E_n| = 13.6 \text{ eV}\ /n^2$ です。基底状態からは 13.6 eV（図 3-3 の右端の矢印）ですが、励起状態からはずっと小さくて済みます。$E > 0$ は、電子が原子から離れて自由に飛んでいる状態で、そのエネルギーはとびとびではなく連続にとれます。第 2 章 で不確定性原理から見積もった -13.6 eV（図 2-14）は、方程式を厳密に解いても同じ値になるのです（あの見積もりがここまで合ったのは、たまたまでした）。

前章の箱では、上の準位ほど間隔が広がりました（$E \propto n^2$）。水素で逆に上ほど詰まる（$E \propto -1/n^2$）のは、閉じ込める壁にあたる核の引力の位置エネルギー（$-1/r$ に比例）が、核から離れるほどゆるやかになるからです。上の準位ほど広い範囲に広がり、ゆるい閉じ込めになります。

この式で、第 1 章の線スペクトル（図 1-3）を一本だけ計算しておきましょう。電子が $n = 3$ から $n = 2$ へ落ちるとき、放出される光のエネルギーは準位の差

$$\Delta E = 13.6\ \text{eV} \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = 13.6\ \text{eV} \times \frac{5}{36} \approx 1.89\ \text{eV} \tag{3.6}$$

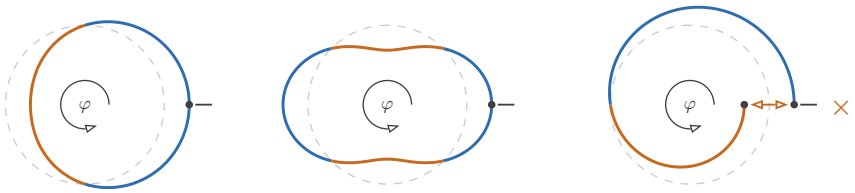
で、波長は $\lambda \approx 1240/1.89 \approx 656$ nm（付録 A.4）です（図 3-3 の下向きの矢印）。バルマー系列の赤い線（Hα 線）の実測値 656.3 nm とぴたりと合います。とびとびの準位と $1/n^2$ の式だけで、第 1 章で古典物理を悩ませた線スペクトルが再現できるわけです。

この結果は、水素原子だけの話にとどまりません。核の電荷を $+e$ から Ze に置き換えると（He^+ なら $Z=2$）、引力が Z 倍になるぶんエネルギーは深くなり、$E_n \propto Z^2/n^2$ に従います。また、軌道の大きさの目安になるのが **ボーア半径** $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(m_e e^2) = 5.29 \times 10^{-11}$ m で、水素原子の 1s 軌道はおよそこの半径のスケールに広がっています。核電荷が大きいほど軌道は a_0/Z の割合で縮みます。この「核電荷が強いほど深く・小さく」という感覚は、次章（第 4 章）で遮蔽と有効核電荷を考えるときの基礎になります。

次に、方位角 φ の条件を見ます。三つの条件のうち、これがいちばん見通しやすい条件です。φ は核のまわりを一周する角度で、箱と違って端がありません。その代わり、φ と $\varphi + 2\pi$ は空間の同じ点を指すので、一周してもとの場所に戻ったとき、波動関数も同じ値に戻らなければなりません。円周に沿って波を並べると、一周にちょうど整数個の波が入るときだけ、終点が始点になめらかにつながります（図 3-2）。この整数が磁気量子数 m で（$|m|$ が一周に入る波の数、符号が回る向き）、

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{3.7}$$

に限られます。箱では「端でゼロ」から正の整数 n が、原子では「一周して戻る」から 0 と正負の整数 m が生まれる。境界条件の種類は違いますが、「波を閉じ込めると、つながる波だけが生き残る」という仕組みは同じです。$m=0$ は、z 軸のまわりで波が一様な状態です。



(a) $m = 1$　(b) $m = 2$　(c) $m = 1/2$ ×

図 3-2　方位角 φ に沿った波 $\cos(m\varphi)$ を、灰の破線の円（φ 軸にあたります）に沿って半径方向の振れとして描いたものです（外側＝正＝青、内側＝負＝橙。短い灰線が $\varphi = 0$ の位置）。(a) $m = 1$ と (b) $m = 2$ では一周した終点が始点に重なって波がつながりますが、(c) $m = 1/2$ では一周すると値が $+1$ から -1 へ変わり、継ぎ目が食い違って（橙の両矢印と ×）許されません。円は電子の通り道ではなく、角度 φ に対する関数の値を円周に沿って描いた座標紙です。箱では「端でゼロ」（図 2-6）、円では「一周して戻る」が、整数を生む境界条件になります。

この整数 m には、はっきりした物理的な意味もあります。m は z 軸のまわりを回る運動の勢い、すなわち角運動量の z 成分を数えていて、

$$L_z = m\hbar \tag{3.8}$$

となります。回る勢いが $\hbar$ の整数倍に限られるのです（この式の導き方は、節末の発展で見ます）。

残る θ の方程式も同じ精神で解けますが、r の方程式と同じく解が三角関数より複雑な特殊関数になるため、本文では結果だけを使います（条件が整数を選ぶ様子は、節末の発展で数値的に見ます）。θ の方程式からは方位量子数 l が現れ、あわせて $|m| \le l$ という制限が m に加わります。r の方程式からは、$l \le n-1$ という制限も l に加わります。どちらの制限も、なぜそうなるかは 3.4 節で節の数を数えると見通せます（図 3-13）。

方位量子数 l は、角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ を解くと現れ、n に頭を押さえられて

$$l = 0, 1, 2, \ldots, n-1 \tag{3.9}$$

の値だけをとれます。l は軌道の **形** を決め、後で見る s・p・d の別に対応します。磁気量子数 m は、さらに l に縛られて

$$m = -l, -l+1, \ldots, 0, \ldots, l-1, l \tag{3.10}$$

の $2l+1$ 個の値をとり、軌道の空間内での **向き** を決めます。三つの量子数が $n > l \geq |m|$ という入れ子の関係で縛り合う、この階段構造こそが、次章で学ぶ電子配置と周期表の骨格になります。この入れ子をエネルギーの高さに沿って描くと 図 3-3 のようになり、水素原子では同じ n の軌道がすべて同じ高さに並びます。

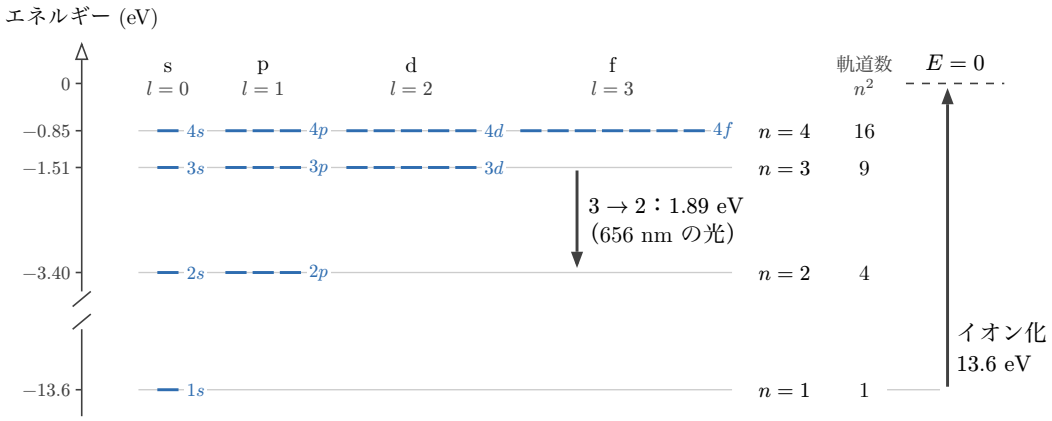


図 3-3　水素原子（1 電子）の軌道を、量子数の入れ子に沿って並べたエネルギー準位図です。縦軸は $E_n = -13.6\ \text{eV}/n^2$ の実スケール（図 1-3 と同じ縮尺で、深い $n=1$ は軸を切って示します）、横は方位量子数 l の列で、各組の短い線 1 本が m の値 1 つ、すなわち軌道 1 つにあたります。水素原子では同じ n の軌道がすべて同じ高さに並び（縮重）、その数は右端に示した n^2 個ですが、多電子原子では同じ n でも l ごとに高さが割れます（第 4 章、図 4-6）。黒の下向きの矢印は $n=3 \to 2$ の遷移（1.89 eV、656 nm の光。Hα 線）、右端の上向きの矢印は基底状態からのイオン化（$E=0$ まで 13.6 eV）です。

要点

水素原子の三つの量子数は、次のように入れ子で縛り合います。

$$n = 1, 2, 3, \ldots \quad l = 0, 1, \ldots, n-1 \quad m = -l, \ldots, 0, \ldots, +l \tag{3.11}$$

n が大きさとエネルギー、l が形、m が向きを決めます。水素原子ではエネルギーが n だけで決まるので、同じ n の軌道はすべて同じエネルギーをもちます。このように同じエネルギーの状態が複数あることを **縮重** と呼びました（第 2 章の定義）。それとは別に、同じ l の $2l+1$ 個の軌道は、空間の x, y, z に特別な向きがないために縮重し（第 2 章 の立方体の箱と同じ理屈で、多電子原子でも変わりません）、外から特別な向きを与える（磁場や配位子）とこの縮重が解けます。

方位量子数 l には、もう一つ大切な意味があります。l は電子の **軌道角運動量**（orbital angular momentum）、すなわち核のまわりを回る運動の勢いの大きさを決めます。古典力学では、まわる粒子の角運動量は連続的に選べます。ところが量子力学では、角運動量の大きさは l で決まるとびとびの値しかとれません（大きさの式は、節末の発展で見ます）。ここでも第 2 章と同じ「閉じ込めれば物理量が量子化する」が起きています。$l = 0$ の軌道は角運動量ゼロ、つまり方向性をもたない球対称の軌道になります（角運動量がゼロでも、s の電子は止まっているわけではありません。運動エネルギーは、核からの距離の方向に波が曲がっている分がもちます）。次節で s 軌道が球になる理由も、ここにあります。

発展　方位角の方程式を解いて、m と角運動量を確かめる　試験の範囲外

一周の条件から整数 m を出す

方位角 φ についての方程式は、第 2 章と同じ方法でそのまま解けます。量子数が現れるところを、一度自分の目で確かめておきましょう。角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ をさらに $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ の積に分けると、φ だけの関数 $\Phi(\varphi)$ が満たす方程式は

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2} = -m^2\Phi \tag{3.12}$$

という形になります（分ける手順は本書では追わず、この形になることだけを使います）。m^2 は分離のときに現れる定数で、この m がやがて磁気量子数になります。この式は、第 2 章の箱の $\psi'' = -k^2\psi$ とまったく同じ「二階微分すると符号を変えて戻る」形です。したがって解も同じで、$\Phi = A\sin(m\varphi) + B\cos(m\varphi)$、あるいはオイラーの式（付録 A.2）でまとめて

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \tag{3.13}$$

と書けます。箱では「両端でゼロ」という境界条件が整数を生みました。原子核のまわりを回る角度 φ には端がありませんが、その代わりに「一周してもとの場所に戻ったとき、波動関数も同じ値に戻る」という条件がつきます。φ と $\varphi + 2\pi$ は空間の同じ点を指すからです。

$$\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi) \quad \Rightarrow \quad e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi} \quad \Rightarrow \quad e^{2\pi i m} = 1 \tag{3.14}$$

オイラーの式より $e^{2\pi i m} = \cos(2\pi m) + i\sin(2\pi m)$ なので、これが 1 になるのは $2\pi m$ が 2π の整数倍のとき、すなわち

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{3.15}$$

に限られます。整数が出てきました。箱では「端でゼロ」から正の整数 n が、原子では「一周して戻る」から 0 と正負の整数 m が生まれる。境界条件の種類は違いますが、「波を閉じ込めると、つながる波だけが生き残る」という仕組みは同じです。$m = 0$ は Φ が φ によらない、つまり z 軸のまわりに対称な状態を表します。この「つながる波だけが残る」ようすを 図 3-2 に描きました。

$L_z = m\hbar$ を見積もる

この整数 m には、はっきりした物理的な意味があります。**求めたいもの** は、z 軸のまわりを回る運動の勢い、すなわち角運動量の z 成分 L_z です。古典力学では、回る運動の角運動量は核からの距離と運動量の積 rp で表されます。半径 r の円周に、ちょうど m 個の波が入っていると考えてみましょう。波長は円周を m で割った

$$\lambda = \frac{2\pi r}{m} \tag{3.16}$$

で、ド・ブロイの関係 $p = h/\lambda$（第 1 章）から運動量は $p = mh/(2\pi r)$ です。したがって

$$L_z = rp = r \cdot \frac{mh}{2\pi r} = m\hbar \tag{3.17}$$

となります。z 軸のまわりの角運動量は $\hbar$ の整数倍に限られ、その整数を数えているのが磁気量子数 m です。これは円周に波を並べる直感的な見積もりですが、$\Phi = e^{im\varphi}$ に角運動量の演算子を作用させても、同じ $L_z = m\hbar$ が厳密に得られます。

θ の条件から整数 l を出す

θ の方程式も、同じ考え方で調べられます。$m = 0$ の場合、$\Theta(\theta)$ が満たす方程式は

$$\frac{\mathrm{d}^2\Theta}{\mathrm{d}\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta} + \lambda\Theta = 0 \tag{3.18}$$

です（λ は分離のときに現れる定数です）。北極（$\theta = 0$）で有限な解から出発して、南極（$\theta = \pi$）へ向かって数値で解いてみましょう（図 3-4 (b)）。λ がふつうの値のときは、南極に近づくにつれて Θ が発散してしまいます。南極でも有限にとどまるのは、

$$\lambda = l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \ldots) \tag{3.19}$$

のときだけです。そのときの解は $\cos\theta$ の l 次の多項式（ルジャンドル多項式）で、$l = 0$ では $\Theta = 1$、$l = 1$ では $\Theta = \cos\theta$、$l = 2$ では $\Theta \propto 3\cos^2\theta - 1$ です。θ には北極と南極という二つの「端」があり、そこで有限という条件が整数 l を選ぶのです。l 次の多項式は 0 になる角度を l か所もち、それが l 枚の角節にあたります（$l = 2$ の 2 か所は d_{z^2} の円錐です）。$m \neq 0$ では方程式に $-m^2/\sin^2\theta$ の項が加わり、両極で有限な解は $|m| \le l$ のときにだけあります。

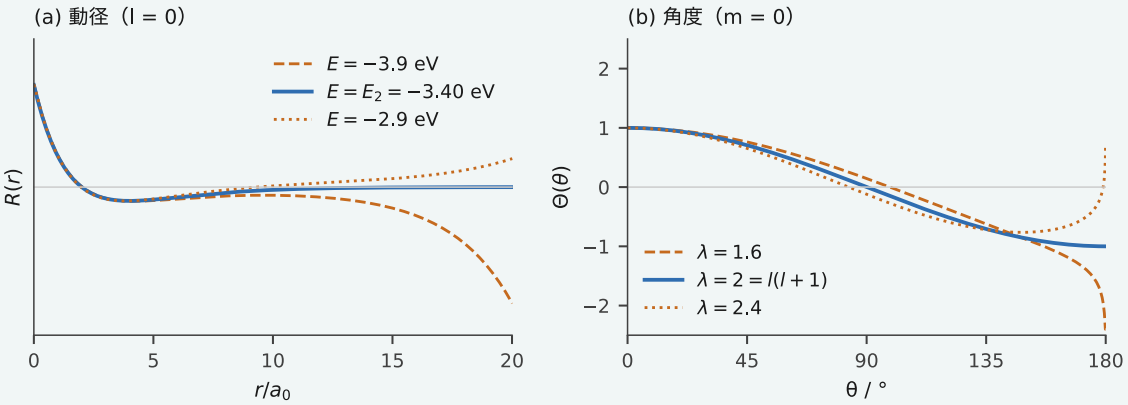


図 3-4　条件が整数を選ぶ様子です。方程式を端から数値で解いて描いています（縦軸は形の比較のため規格化）。(a) 動径の方程式を核から外へ解いた $R(r)$（$l = 0$）。許される $E_2 = -3.40$ eV のとき（青の実線）だけ遠くで 0 に近づき、-3.9 eV（橙の破線）と -2.9 eV（橙の点線）では遠くで発散します。青の線が 0 を横切る $r = 2a_0$ が 2s の動径節です。(b) θ の方程式（$m = 0$）を北極から南極へ解いた $\Theta(\theta)$。$\lambda = 2 = l(l+1)$（$l = 1$）のとき（青の実線、$\cos\theta$）だけ南極でも有限で、$\lambda = 1.6$ と 2.4（橙）では南極で発散します。

r の条件から整数 n とエネルギーを出す

動径部分も同じです。$u(r) = rR(r)$ とおき、長さをボーア半径 a_0、エネルギーを 27.2 eV（ハートリー）を単位に測ると、動径の方程式は

$$\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}r^2} = \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2}{r} - 2E\right] u \tag{3.20}$$

と書けます。核の近くで有限な解 ($u \propto r^{l+1}$) から出発して外へ解くと (図 3-4 (a))、E がふつうの値のときは、遠くで u が指数関数的に発散します。電子が原子にとどまる、つまり遠くで 0 になる解は、

$$E = -\frac{13.6\ \mathrm{eV}}{n^2} \quad (n = l+1, l+2, \ldots) \tag{3.21}$$

のときにだけ得られます。3.2 節で結果として使った E_n の式は、この条件から出てきたものです。n が $l+1$ から始まるので、$l=1$ の p 軌道は 2p から、$l=2$ の d 軌道は 3d からになります。そのときの解は

$$R_{nl}(r) \propto r^l \times (n-l-1 \text{ 次の多項式}) \times e^{-r/na_0} \tag{3.22}$$

の形で、たとえば $R_{10} \propto e^{-r/a_0}$、$R_{20} \propto (2 - r/a_0)e^{-r/2a_0}$、$R_{21} \propto r e^{-r/2a_0}$ です。多項式の 0 が動径節で、その数が $n-l-1$ になります。第 2 章 の箱で「端でゼロ」が k をとびとびにしたのと同じく、原子では「遠くで 0」がエネルギーをとびとびにしているのです。

角運動量の大きさ

角運動量の大きさは、量子力学では

$$|\boldsymbol{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \tag{3.23}$$

というとびとびの値しかとれません (太字の $\boldsymbol{L}$ は角運動量のベクトルで、第 2 章の箱の長さ L とは別の量です)。一次元の箱ではエネルギーが、原子では角運動量までもがとびとびになるのです。

この式は、m の範囲とも整合します。ベクトルの成分は大きさを超えられないので、z 成分 $m\hbar$ について $m^2 \le l(l+1)$ が成り立ちます。m は整数で、$l(l+1)$ は $(l+1)^2$ より小さいので、これは $|m| \le l$ と同じことです。たとえば $l=1$ では大きさが $\sqrt{2}\hbar \approx 1.41\hbar$ なので、$m = \pm 2$ は大きさを超えてしまい許されません。

同時に決まるのは、大きさ $|\boldsymbol{L}|$ と z 成分 L_z の二つだけで、x 成分と y 成分は決まりません。矢印の向きは、z 軸を囲む円錐の上のどこかとしか言えないのです。大き

さが $l\hbar$ ちょうどではなく少し大きい $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ なのも、このためです。l が 1 以上のとき、z 成分が大きさいっぱいになる（x・y 成分がそろって 0 になる）と、三つの成分がすべて決まってしまいます。それは許されません（$l=0$ では三つとも 0 に決まり、それでかまいません）（位置と運動量が同時に決まらない、第 2 章の不確定性原理と同じ種類の関係です）。なお、z 軸はこちらが選んだ向きです。どの向きを z 軸に選んでも、エネルギーと軌道の数は変わりません。選んだ軸の上が θ の端（0° と 180°）になる、というだけです。

3.3　s・p・d 軌道の形

いよいよ、冒頭の見慣れた軌道の形に戻ります。軌道の形を決めるのは方位量子数 l でした。歴史的な事情から、l の値にはアルファベットの名前が付いています。

定義：軌道の記号 (s, p, d, f)

方位量子数 $l=0,1,2,3$ の軌道を、それぞれ s, p, d, f 軌道と呼びます。$n=2, l=1$ の軌道なら「2p 軌道」のように、主量子数を頭に付けて表します。

まず $l=0$ の **s 軌道** を見ましょう。$l=0$ は角運動量ゼロ、すなわち向きをもたない状態でした。したがって角度部分 Y は方向によらず一定で、s 軌道はどの向きから見ても同じ、完全な **球対称** になります。図 3-5 の左のように、核を中心にぼんやりと広がった球状の電子雲です。これが、あらゆる軌道の絵で s 軌道だけが単純な丸で描かれる理由です。

次に $l=1$ の **p 軌道** です。$l=1$ には $m=-1,0,+1$ の三つがあり、空間の x,y,z 方向を向いた三つの軌道 p_x, p_y, p_z が得られます。ただし対応は一対一ではありません。$m=0$ がそのまま p_z で、$m=\pm1$ の二つは複素数の関数（前節で解いた $\Phi = e^{\pm i\varphi}$ を含みます）なので、化学では両者を足したものと引いたものを作って実数の p_x, p_y として使います（式での確かめは、節末の発展で見ます）。三つとも同じエネルギー、すなわち三重に **縮重** していて（前節の要点で見たとおり、空間の x,y,z に特別な向きがないためです）、どの組を使っても物理は変わりません。どれも 図 3-5 の右のように、核をはさんで二つの膨らみが向かい合ったダンベル形で、核のちょうど位置では波動関数がゼロになります。このように、波動関数がゼロになる面で区切

られた膨らみの一つひとつを **ローブ**（lobe）と呼びます。p 軌道はローブを 2 つ、次に見る d 軌道の四つ葉はローブを 4 つもちます。ここで決定的に大切なのは、二つのローブで波動関数の **符号（位相）が逆** だということです。上のローブが正なら、下のローブは負です。本書では位相を色で区別し、第 1 章の波動関数の図（図 1-17）と同じく **正を青、負を橙** で表します。青と橙は、電子の濃さでも電荷の正負でもなく、ψ の符号です（二乗した $|\psi|^2$ は、どちらのローブでも正です。3.4 節）。位相を色で塗るときは、この約束を全章を通じて固定します（状態や軌道の種類を区別するために色を使う図では、その図の説明に従ってください）。

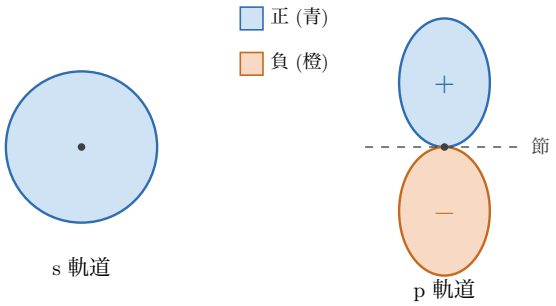


図 3-5　s 軌道は向きをもたず球対称（青）です。p 軌道は核をはさんで向かい合う 2 つのローブからなり、上下で位相の符号が逆（正＝青／負＝橙）で、核を通る面で波動関数がゼロになります（この面を 3.4 節で角節と呼びます）。

p 軌道のローブの符号が逆であることは、単なる数学的な飾りではありません。第 5 章以降（第 5 章）で原子軌道を足し合わせて分子軌道を作るとき、この符号が「建設的に重なるか、打ち消し合うか」を決め、結合の可否そのものを支配します。いま覚えた青と橙のローブが、後の化学結合の話の主役になります。

$l = 2$ の **d 軌道** は m が五つあり、四つ葉のクローバー型が四つと、二つのローブの腰にドーナツ状のリングを巻いた形（d_{z^2}）が一つ、あわせて五つの軌道になります（図 3-6）。d_{z^2} だけ形が違って見えますが、$d_{z^2-x^2}$ と $d_{z^2-y^2}$ という二つの四つ葉を足した形で、ほかの四つと同じエネルギーをもちます。四つ葉では隣り合う葉どうしで位相の符号が逆になり、核を通って波動関数がゼロになる平面が二枚あります。l が大きいほど、軌道は複雑で方向性の強い形になっていく、という流れをつかめば十分です。d 軌道の方向性は、遷移金属の錯体の色や磁性を左右する鍵になります。

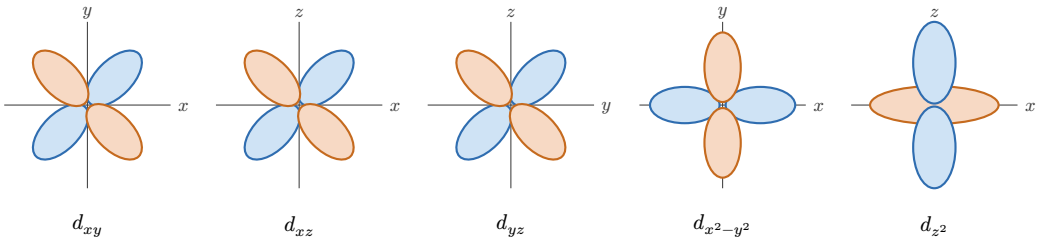


図 3-6　5 つの d 軌道の形です。d_{xy}・d_{xz}・d_{yz} は軸の間を向く四つ葉、$d_{x^2-y^2}$ は軸に沿った四つ葉で、いずれも隣り合う葉の位相が逆（正＝青／負＝橙）です。d_{z^2} は z 軸上の 2 つのローブ（正）と、腰に巻いたドーナツ状のリング（負）からなります。

ここで、章の冒頭の問いに戻りましょう。なぜ球や四つ葉であって、四角や星形ではないのでしょうか。答えは、第 2 章の弦の定在波（図 2-6）を二次元に広げた、太鼓の膜を見るとつかめます。縁を固定した円い膜に立つ定在波は、どんな模様でもよいわけではありません。節のない模様、直径に沿った節が 1 本の模様、2 本の模様、同心円の節が 1 本の模様、と決まったものだけが許されます（図 3-7 の上段）。下段に並べた水素原子の軌道の断面と見比べると、節の入り方が一つずつ対応しています。定在波の節は、一次元の弦では点、二次元の膜では線でしたが、三次元の原子では面になります。膜では面の上下の変位、原子では三次元に広がる ψ の値、という違いはあります。また、膜は時間とともに揺れますが、原子の $|\psi|^2$ は時間で変わらず、電子が膜のように揺れているわけではありません。それでも、閉じ込めた波に許される形が境界条件で決まる、という仕組みは同じです。軌道の形は、核のまわりに閉じ込められた電子の波の、定在波の形なのです。節の数え方は次節で扱います。

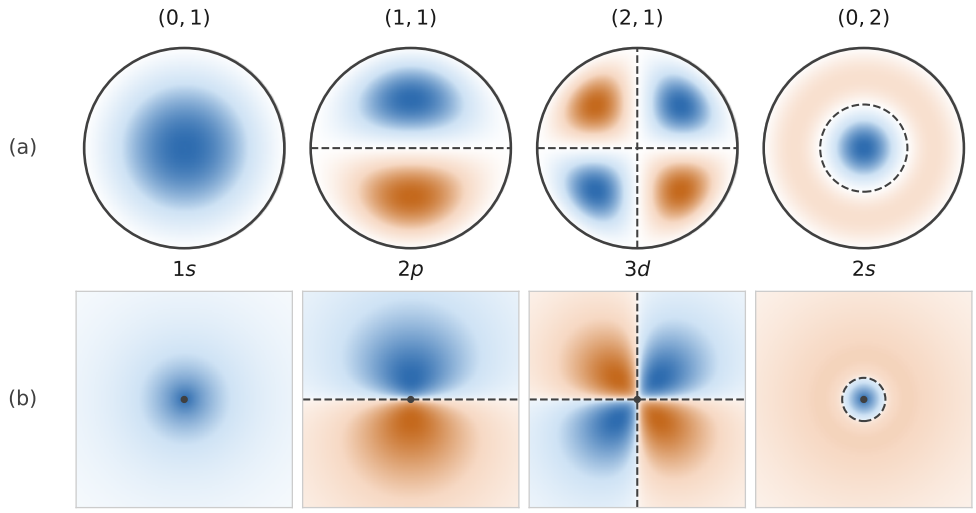


図 3-7　太鼓の膜の定在波と、原子軌道の断面の対比です。(a) 縁を固定した円い膜の定在波で、括弧内は（直径に沿った節の数、同心円の節の数に 1 を足した番号）です。(b) 水素原子の $1s$・$2p$・$3d$・$2s$ 軌道の断面です。どちらも符号を正＝青／負＝橙で塗り、値がゼロになる節を破線で示します。節なしが $1s$、直線の節 1 本が $2p$、2 本が $3d$、円の節 1 本が $2s$ に対応します（円の節は次節の動径節、直線の節は角節です）。

発展　三つの p 軌道を式で確かめる　試験の範囲外

三つの p 軌道が同じ形の向き違いであることは、式からすぐに確かめられます。2p の波動関数は、共通の動径部分 $R(r)$ に角度部分を掛けたもので、$m=0$ は $R(r)\cos\theta$、$m=\pm1$ は $R(r)\sin\theta e^{\pm i\varphi}$ です（定数倍は省きます）。極座標の関係 $z=r\cos\theta$、$x=r\sin\theta\cos\varphi$、$y=r\sin\theta\sin\varphi$（付録 A.2）を使うと、$m=0$ は

$$p_z \propto R(r)\cos\theta = R(r)\frac{z}{r} \tag{3.24}$$

です。$m=\pm1$ の二つを足したり引いたりすると、オイラーの式から

$$\sin\theta e^{i\varphi} + \sin\theta e^{-i\varphi} = 2\sin\theta\cos\varphi = 2\frac{x}{r} \tag{3.25}$$

$$\sin\theta e^{i\varphi} - \sin\theta e^{-i\varphi} = 2i\sin\theta\sin\varphi = 2i\frac{y}{r} \tag{3.26}$$

となるので、定数倍を除いて $p_x \propto R(r)x/r$、$p_y \propto R(r)y/r$ です。三つとも「共通の動径部分 × 向きを表す因子（z/r、x/r、y/r）」の形で、同じダンベルが z, x, y の方向を向いているだけです（図 3-8）。

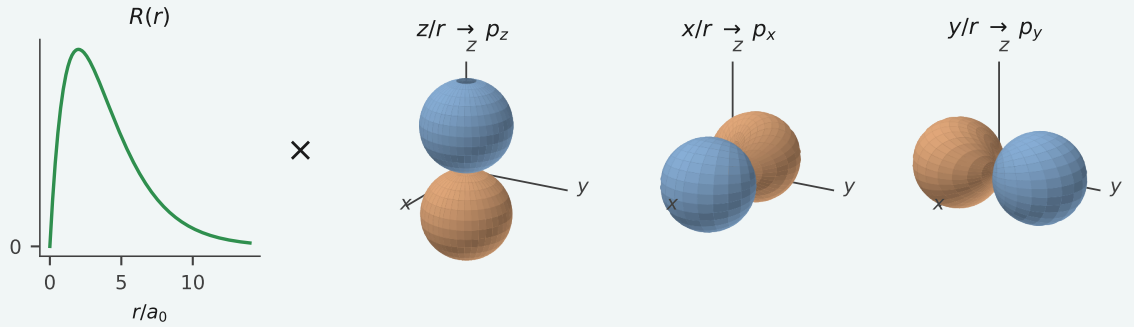


図 3-8　三つの p 軌道の成り立ちです。左は共通の動径部分 $R(r)$（2p、横軸は r/a_0）、右は向きを表す因子 z/r、x/r、y/r を、各向きの半径として描いた立体です（正＝青／負＝橙）。掛け合わせた $p_z \propto R(r)z/r$、$p_x \propto R(r)x/r$、$p_y \propto R(r)y/r$ は、同じダンベルが z, x, y を向いたものです。

逆に、$m = \pm 1$ の軌道を p_x・p_y で書くこともできます。上の二つの式を解くと

$$p_{\pm 1} \propto p_x \pm i p_y \tag{3.27}$$

で、p_{+1} は実部が p_x、虚部が p_y の複素数の関数です。複素数 $a + ib$ の絶対値の 2 乗は $a^2 + b^2$ なので、電子の分布は

$$|p_{\pm 1}|^2 = |p_x|^2 + |p_y|^2 \tag{3.28}$$

となります。x 方向のダンベルと y 方向のダンベルの分布を足したもので、z 軸を囲むドーナツ形です（図 3-9）。$m = +1$ と $m = -1$ で分布はまったく同じで、違いは波の位相のねじれの向き（確率が z 軸のまわりを流れる向き）にあります。この違いは 3.4 節の発展で見ます。

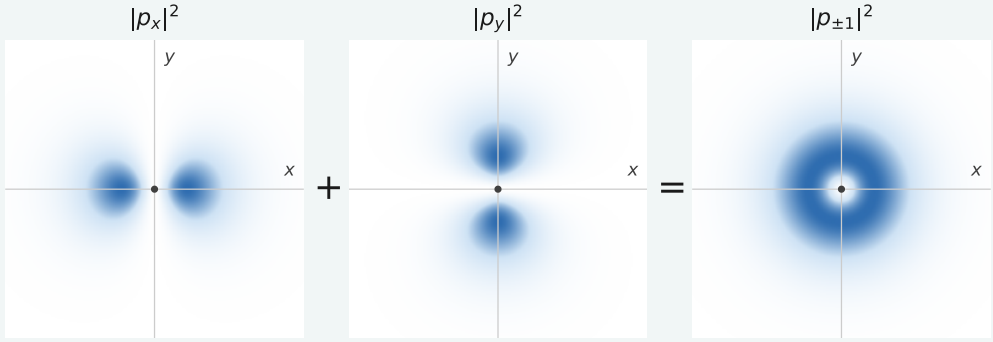


図 3-9　z 軸の真上から見た xy 面での電子の分布（2p）です。x 方向のダンベル $|p_x|^2$ と y 方向のダンベル $|p_y|^2$ を足すと、z 軸を囲むドーナツ $|p_{\pm 1}|^2$ になります。$m = +1$ と $m = -1$ で分布は同じです。

3.4　確率密度 $|\psi|^2$ と節（ノード）

ここまで「軌道の形」と言ってきましたが、波動関数 ψ そのものは、正にも負にもなる量で、直接の物理的な意味をもちません。観測にかかるのは、その絶対値の二乗 $|\psi|^2$ です。

第 1 章 のボルンの規則で見たとおり、$|\psi|^2$ はある位置に電子を見いだす確率の密度です。電子は「ここにある」と点で決まっているのではなく、雲のように広がった確率としてしか語れません。軌道の絵が「電子雲」に見えるのは、この $|\psi|^2$ を濃淡で描いているからです。濃いところは電子を見つけやすく、薄いところは見つけにくい場所です。第 1 章 で述べたとおり、化学では同じ $|\psi|^2$ を電子密度とも読みます。雲の濃いところは、電子密度の高いところです。

ここで、p 軌道のローブの符号を思い出してください。ψ は正と負のローブをもちましたが、二乗すれば $|\psi|^2$ はどちらも正になります。つまり、電子の **存在確率** は上下のローブで対称に分布します。位相の符号は確率としては見えませんが、軌道どうしが重なり合うときに初めて結果を左右します。

では、3.3 節の色つきの軌道の絵は、何を描いているのでしょうか。$2p_z$ 軌道で、絵ができるまでを三段に分けてみます（図 3-10）。まず、$|\psi|^2$ に比例する確率で点を打ちます。点の一つひとつが、電子を一回見つけた場所にあたり、第 1 章 の電子雲と同じものです。次に、点の 90% を囲む面を描くと、見慣れた二つのローブの輪郭が現れます。最後に、輪郭の内側を ψ の符号で塗り分けたものが、教科書の軌道の絵です。つまり軌道の絵は、電子がこの形の粒であることを表すのではなく、電子が見つかる範囲の輪郭を、波の符号で塗ったものです。点の数は上下のローブで同じで、色の違いは見つかりやすさには現れません。

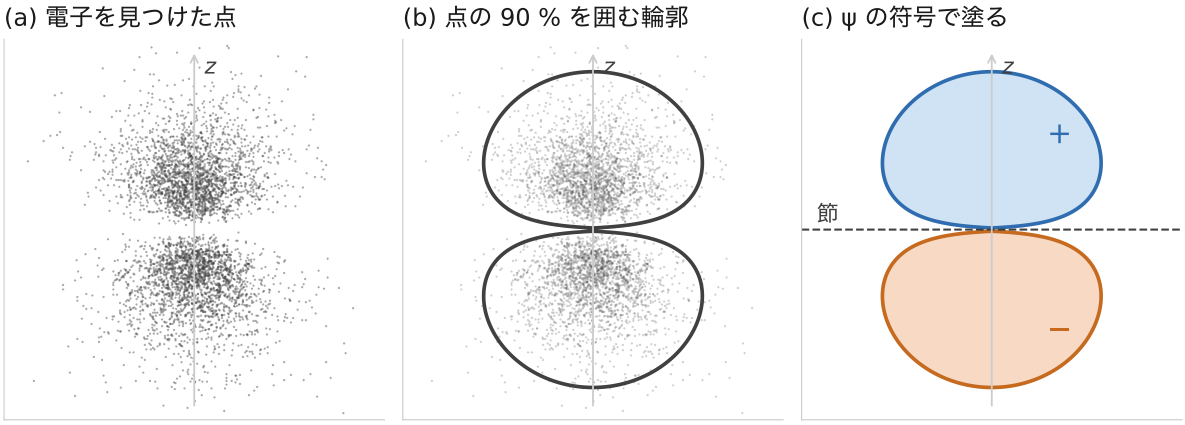


図 3-10　$2p_z$ 軌道の絵ができるまで（いずれも xz 面の薄い断面）。(a) $|\psi|^2$ に比例して打った点（電子を見つけた場所）。(b) 点の 90% を囲む輪郭。(c) 輪郭の内側を ψ の符号で塗ったもの（正＝青／負＝橙。破線が角節の xy 面）。教科書の軌道の絵は (c) です。

もう一つの大切な概念が **節**（node、ノード）です。節とは、波動関数がゼロになり、そこでは電子がまったく見つからない面のことです。第 2 章の一次元の箱で、ψ_n が内部に $n-1$ 個の節をもったのを思い出してください。原子軌道でもまったく同じことが起こり、節は二種類に分かれます。

一つは **動径節**（球面状の節）で、動径部分 $R(r)$ がゼロになる、核から一定の距離にある球面です。もう一つは **角節**（核を通る面の節）で、角度部分 Y がゼロになる面です。多くは核を通る平面ですが、d_{z^2} では核を頂点とする円錐になります。p 軌道が二つのローブに分かれていたのは、その真ん中に一枚の角節（核を通る平面）があるからでした。数えてみると、水素原子の軌道の節の総数は

$$(\text{動径節の数}) + (\text{角節の数}) = (n-l-1) + l = n-1 \tag{3.29}$$

と、きれいに $n-1$ になります。第 2 章の一次元の箱とまったく同じ「$n-1$」が現れる点に注目してください。閉じ込められた波は、量子数が上がるほど節を一つずつ増やして細かく振動します。この描像は、一次元の箱から三次元の原子まで一貫しています。二種類の節の見え方の違いを 図 3-11 で確かめておきましょう。2s と 2p はどちらも節を 1 つもちますが、2s では球面、2p では平面と、種類が違います。3p はその両方を 1 つずつもち、合計は $3-1=2$ です。

節が多いほど波は細かく曲がり、運動エネルギーが高くなります。この「節が増えるほどエネルギーが高い」は、第 5 章以降の分子軌道（結合性軌道と反結合性軌道、第 8 章 の準位の並び）でもそのまま使います。水素原子では、エネルギーが節の総

数 $n-1$ だけで決まり、節が球面か平面かによりません。これは核の引力が $-1/r$ の形をした水素（電子 1 個）だけの事情で、多電子原子では同じ n でも l ごとに高さが分かれます（第 4 章）。

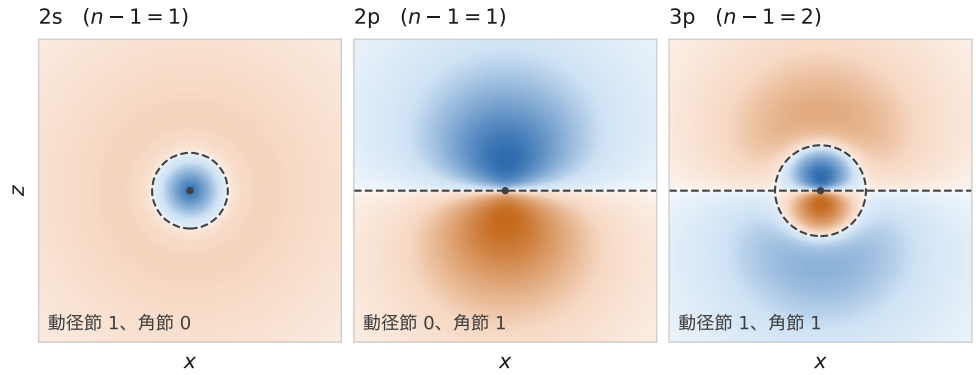


図 3-11　動径節と角節の対比です。水素原子の 2s・2p・3p 軌道の断面（xz 面）を、波動関数の符号（正＝青／負＝橙）で塗り分け、節を破線で示します。動径節は核を中心とする球面（断面では円）、角節は核を通る平面（断面では直線）として現れ、節の総数はいずれも $n-1$ です。

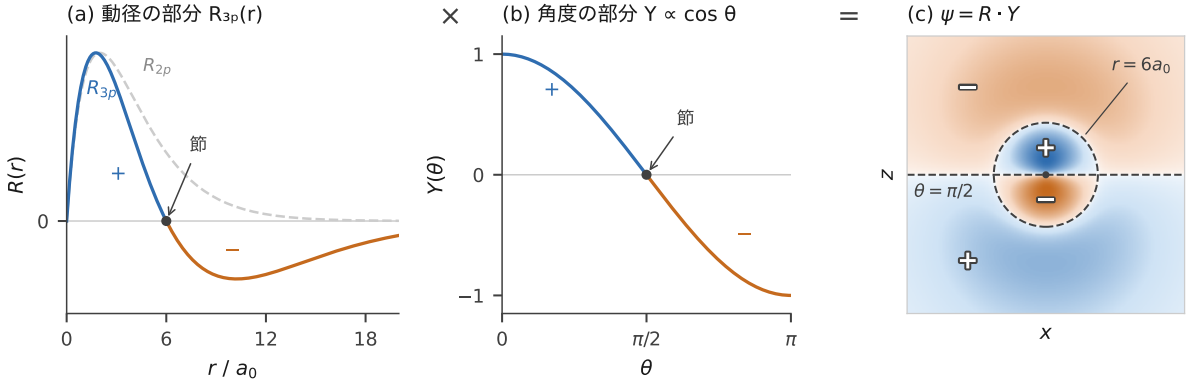


図 3-12　水素原子の $3p_z$ 軌道を例にした、$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot Y(\theta,\varphi)$ の分離です。(a) 動径部分 $R_{3p}(r)$ は $r = 6a_0$ で符号を変えます（灰の破線は符号を変えない R_{2p}）。(b) p_z の角度部分は $\cos\theta$ に比例し、$\theta = \pi/2$ で符号を変えます。(c) 両者の積の xz 断面（正＝青／負＝橙）では、動径部分の符号変化が球面（断面では円）、角度部分の符号変化が平面（断面では直線）として現れます。これらの面が節で、(c) は 図 3-11 の 3p と同じ絵です。

では、節はなぜこの二種類の面だけなのでしょうか。波動関数は $\psi = R(r)\cdot Y(\theta,\varphi)$ という積でした（図 3-12）。積がゼロになるのは、R か Y のどちらかがゼロになる所だけです。R は距離 r だけの関数なので、$R = 0$ の所は核から一定の距離の球面になります。Y は向きだけの関数なので、$Y = 0$ の所は核から放射状に広がる面、すなわち核を通る平面や、d_{z^2} の円錐になります。3.1 節で見た「r・θ・φ を一定にし

た面」の形です（図 3-1）。節が球面と核を通る面しかとれないので、その節で区切られた軌道の形も、球やローブの組み合わせになります。章の冒頭の「なぜ四角や星形ではないのか」に対する、もう一つの答えです。

量子数の範囲を、節で数える

3.2 節では、$l = 0, 1, ..., n-1$ と $m = -l, ..., +l$ という範囲を結果として受け取りました。節の数え方を使うと、この範囲がなぜそうなるのかが見えてきます（図 3-13）。

まず l の上限です。主量子数 n の軌道は、節を全部で $n-1$ 枚もちます。これを、その軌道が使える節の「予算」と考えましょう。そのうち何枚を角節（核を通る面の節）にするかが l で、残りの $n-l-1$ 枚が動径節（球面の節）になります。角節は予算を超えて作れないので、$l \leq n-1$ です。$n = 1$ では予算が 0 枚で、節のない 1s しかありません。$n = 2$ では 1 枚の節を動径節にすれば 2s、角節にすれば 2p で、角節を 2 枚要する 2d は作れません。$n = 3$ では 3s・3p・3d まで作れて、3f は作れません。

次に m の範囲です。l 枚の角節を、核を中心とする球の表面に描いた線として見てみます。地球儀にたとえると、北極と南極を通る縦の線（経線。z 軸を含む面）と、横の線（緯線。赤道にあたる xy 面や、d_{z^2} の円錐）の二種類に分かれます。縦の線の数が $|m|$ です。3.2 節の Φ で z 軸のまわりを一周する波が m 個あると、実数の軌道（$\cos m\varphi$ や $\sin m\varphi$）が 0 になる向きは $2|m|$ か所あり、それが $|m|$ 本の縦の線になるからです。縦の線は l 本の角節の一部なので、$|m| \leq l$ です。$|m|$ が 1 以上のときは、縦の線を引く向きが 2 通りあり（p_x と p_y、d_{xz} と d_{yz}、$d_{x^2-y^2}$ と d_{xy}）、これが $+m$ と $-m$ の二つの状態に対応します（実数の軌道と $\pm m$ の関係は、この小見出しの終わりの発展で見ます）。数えると、$m = 0$ の 1 通りと、$|m| = 1, ..., l$ のそれぞれ 2 通りで、合わせて $2l + 1$ 通りになります。

まとめると、三つの量子数の入れ子 $n > l \geq |m|$ は、「節の総数 $n-1$ ⊃ 角節 l ⊃ 縦の節 $|m|$」という、節の内訳の入れ子です。3.2 節で見た l の「角運動量の大きさ」と、m の「$L_z = m\hbar$」も、この表の中で一つにつながります（表 3-2）。

表 3-2　三つの量子数が、節の内訳の何を数え、何を決めるかをまとめた表です。

量子数	数える節	決めるもの	とりうる値
n	節の総数 $n-1$（箱と同じ）	エネルギーと大きさ	$1, 2, 3, \ldots$
l	そのうちの角節の数	形（s・p・d・f）、角運動量の大きさ $\sqrt{l(l+1)}\hbar$	$0, 1, \ldots, n-1$
m	角節のうち z 軸を含む縦の節の数 $\lvert m\rvert$	向き、角運動量の z 成分 $m\hbar$	$-l, \ldots, +l$（$2l+1$ 個）

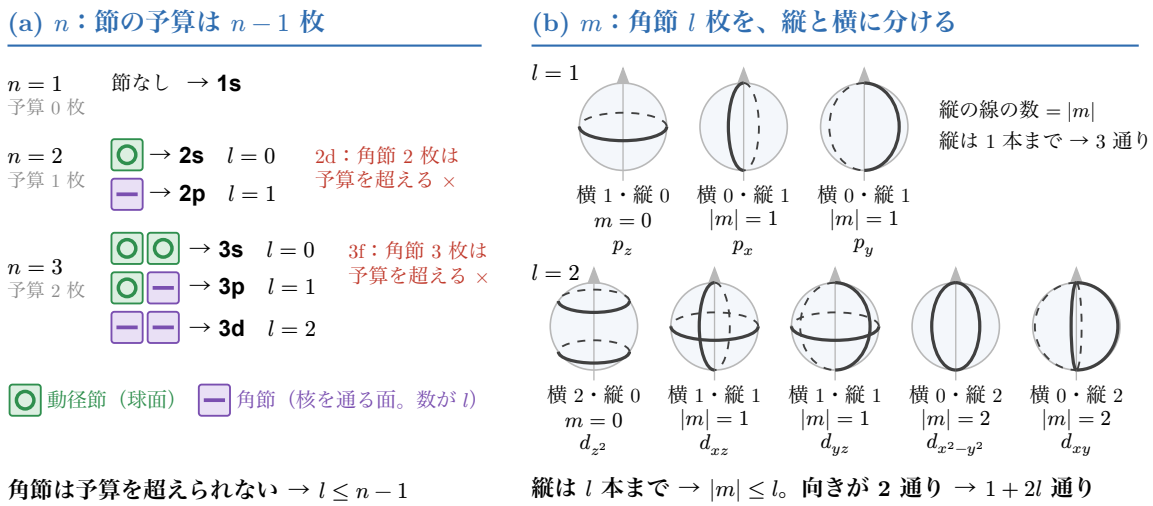


図 3-13　量子数の範囲を、節の数で見たものです。(a) n の軌道は節を $n-1$ 枚もち、そのうち角節（紫の直線の印）の数が l、残りが動径節（緑の円の印）です。角節は総数を超えられないので $l \le n-1$ で、2d や 3f は作れません。(b) l 枚の角節を球の表面の線として見ると、z 軸を通る縦の線（経線）と横の線（緯線）に分かれ、縦の線の数が $\lvert m\rvert$ です（実線が手前、破線が奥。縦の線の楕円の幅は向きの違いを表す模式です。実数の軌道 p_x・p_y などは $+m$ と $-m$ を組み合わせたものなので、$\lvert m\rvert$ で示します）。縦の線は l 本を超えられないので $\lvert m\rvert \le l$、縦の線が 1 本以上なら向きが 2 通りあるので、全部で $2l+1$ 通りになります。

よくある誤解

「p_x は $m=+1$、p_y は $m=-1$」という対応はありません。$m=-1, 0, +1$ と p_x, p_y, p_z を並べた表を見ると、そう覚えたくなりますが、一対一に対応するのは $m=0$ と p_z だけです。p_x も p_y も、$m=+1$ と $m=-1$ を半分ずつ含む重ね合わせで、言えるのは $\lvert m\rvert = 1$ ということだけです。m の符号は回る向きを表すので、回る向きが逆の二つを半分ずつ重ねた p_x・p_y は、どちらの向きにも回っていません。また、節では電子が見つからないのに、二つのローブのどちら

にも見つかるのは、電子が節を通り抜けて行き来するからではありません。p 軌道は、はじめから二つのローブにまたがる一つの状態です。
また、m の符号は、軌道の絵の青と橙（ψ の符号）とも、第 4 章 で学ぶスピンの $\pm 1/2$ とも別のものです。電子配置で 2p の三つの軌道を数えるときは、$m = -1, 0, +1$ と書いても p_x, p_y, p_z と書いても、三つとも同じエネルギーなので、結果は変わりません。

発展　地球儀をふくらませる・同じ l の中で m の違いを見る　試験の範囲外

節の内訳の入れ子で量子数の範囲を説明するときには、注意が一つあります。節の総数が $n-1$ であることや、縦の節が $|m|$ 本であることそのものは、方程式を解いて分かる事実です（θ の方程式の解は l 次の多項式を $|m|$ 回微分した形をしていて、$|m| > l$ では消えてしまいます）。ここで示したのは、その事実を認めれば、範囲は「一部は全体を超えない」という数え方だけで決まる、ということです。
地球儀の線と、3.3 節で見た軌道の形は、どうつながっているのでしょうか。球の表面を角度部分 Y の符号で塗り分け、節の線を引いた地球儀を考えます。この球を、各向きの半径が $|Y|$ に比例するように「ふくらませて」みましょう。節の線の上では $Y = 0$ なので半径は 0 にくびれ、線と線の間がそれぞれ一つのローブになります（図 3-14）。縦の線 2 本の d_{xy} は四つ葉に、横の線 2 本の d_{z^2} は上下のローブと腰の輪に、横 1 本・縦 1 本の d_{xz} は斜めを向いた四つ葉になります。節の線の数と向きが、そのままローブの数と向きを決めているのです。ここでふくらませた形は角度部分の大きさ $|Y|$ の形で、点の 90% を囲む輪郭（図 3-10）とは厳密には違いますが、ローブの数と向き、節の位置は同じです。

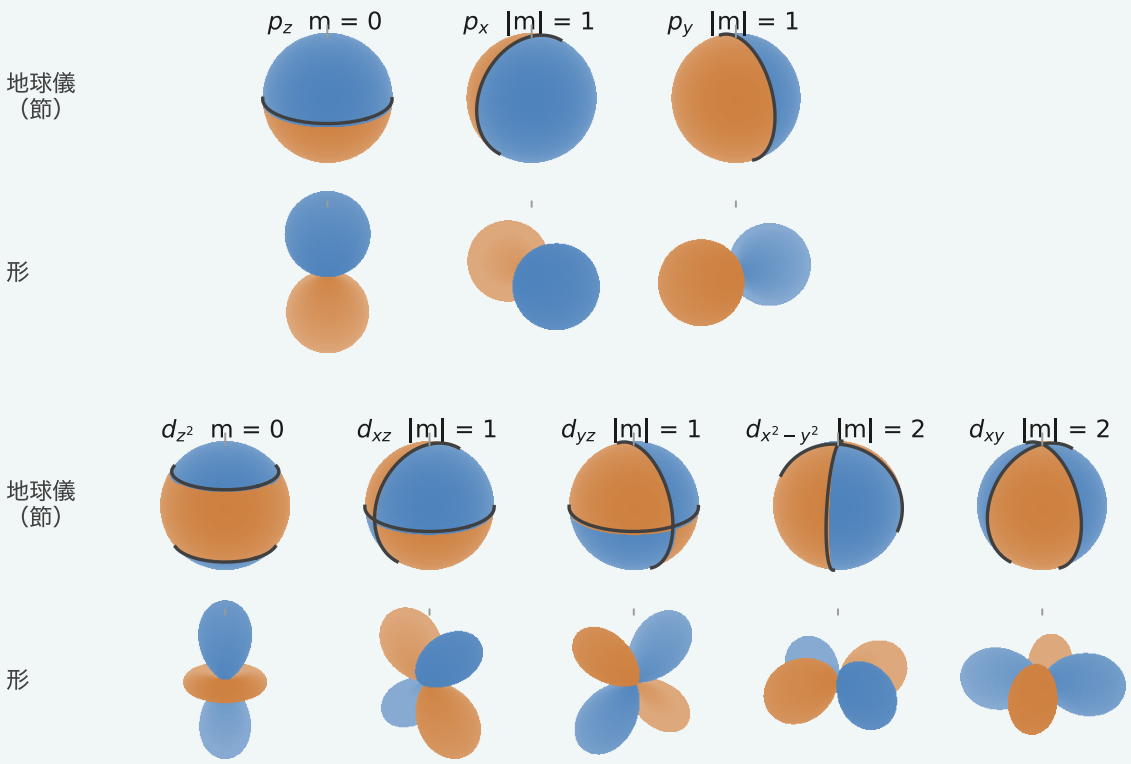


図 3-14　節の線を引いた球（地球儀）と、それをふくらませた軌道の形です。各軌道の上段（地球儀）は、球の表面を角度部分 Y の符号で塗り（正＝青／負＝橙）、節を黒い線で描いたもの（手前の線だけ）。下段（形）は、各向きの半径を $|Y|$ に比例させたもので、節の線のところがくびれ、線の間がローブになります。灰の線は z 軸です。p_z・d_{z^2} は横の線だけ、p_x・p_y・$d_{x^2-y^2}$・d_{xy} は縦の線だけ、d_{xz}・d_{yz} は横と縦を 1 本ずつもちます。

同じ l の中で m が違うと何が違うのかも、この見方で整理できます。軌道を z 軸の真上から見下ろし、z 軸のまわりを一周しながら ψ の符号を追ってみましょう。符号の区画は $2|m|$ 個あります（図 3-15）。$m = 0$ では一周しても符号が変わらず、$|m| = 1$ では正と負の 2 区画、$|m| = 2$ では 4 区画です。これは、3.2 節の Φ で一周に m 個の波が入っていたことの言い換えで、$|m|$ が 1 増えるごとに区画が 2 つ増えます。横から見ると、$|m|$ が大きいほど、ローブは z 軸から xy 面のほうへ倒れていきます。d 軌道では、$m = 0$ の d_{z^2} が z 軸に沿い、$|m| = 1$ の d_{xz}・d_{yz} が z 軸から 45° 傾き、$|m| = 2$ の d_{xy}・$d_{x^2-y^2}$ は xy 面の中に寝ています（図 3-6）。z 軸のまわりの角運動量 $L_z = m\hbar$ が大きいほど、電子は z 軸のまわりを回る勢いが強く、z 軸から離れた赤道のほうに分布する、と読むことができます。

$+m$ と $-m$ の二つは、$e^{\pm im\varphi}$ の形では、z 軸のまわりを回る向きが逆の状態です。化学で使う実数の軌道に直すと、二つは互いに $90°/|m|$ だけ回した向きになります

（p_x と p_y は 90°、$d_{x^2-y^2}$ と d_{xy} は 45°）。区画の数が 2 倍になるので、ずらす角度は半分になるのです。外から何も加えなければ、m が違ってもエネルギーは同じです（3.2 節の縮重）。ところが z 方向に磁場をかけると、回る勢い $L_z = m\hbar$ が磁場と作用して、エネルギーが m ごとに分かれます（ゼーマン効果）。m が「磁気量子数」と呼ばれるのは、このためです。

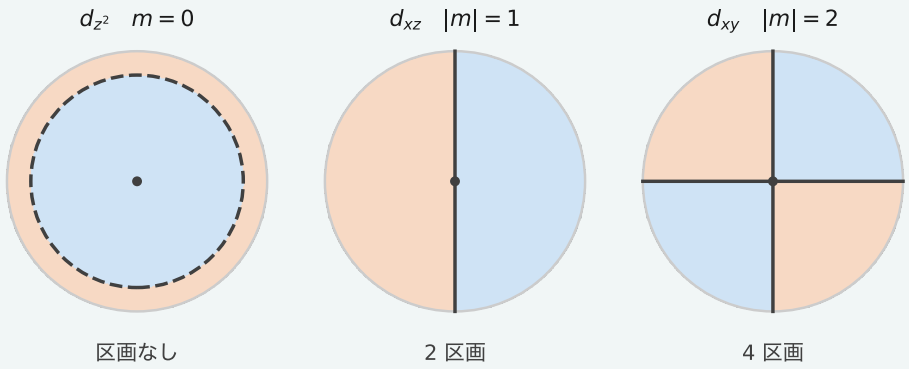


図 3-15　d 軌道を z 軸の真上から見たときの、角度部分 Y の符号（正＝青／負＝橙。球の上半分を真上から見た円板）。黒の実線は z 軸を含む縦の節で、上から見ると中心を通る直線になります。一周するあいだの符号の区画は $2|m|$ 個です。d_{z^2}（$m = 0$）は区画がなく、破線の同心円は横の節（円錐）です。d_{xz}（$|m| = 1$）は 2 区画、d_{xy}（$|m| = 2$）は 4 区画です。

2p 軌道の $m = +1$ と $m = -1$ は、3.3 節で見たように、分布が同じドーナツ形でした（図 3-9）。$\left|e^{\pm i\varphi}\right| = 1$ なので、$|\psi|^2 \propto |R|^2 \sin^2\theta$ は φ によらないのです。違うのは位相のねじれの向きです（図 3-16）。z 軸の上から見ると、$e^{+i\varphi}$ は φ とともに反時計回りに位相が進み、$e^{-i\varphi}$ は時計回りに進みます。分布は時間で変わりませんが、$m = \pm 1$ では、このねじれに沿って確率の流れが z 軸のまわりを回っています。$m = +1$ では反時計回り、$m = -1$ では時計回りで、これが角運動量 $L_z = +\hbar$ と $-\hbar$ をもつということです。電子が玉のように円を回っているのではありません。

3.3 節で見たように、この二つを足すと x 方向を向いた p_x が、引くと y 方向を向いた p_y ができます。逆向きの二つの流れは打ち消し合い、波はその場で揺れるだけの止まった波になります。円形のスタジアムで右回りと左回りのウェーブを同時に行うと、模様は回らず、ずっと座ったままの席の列ができるのと同じです。この座ったままの席が p_x・p_y の節です。逆向きに進む二つの波を重ねると止まった波になる点は、第 2 章 の箱の ψ_1 が、右向きと左向きに進む二つの波を重ねた定在波だったのと同じです。

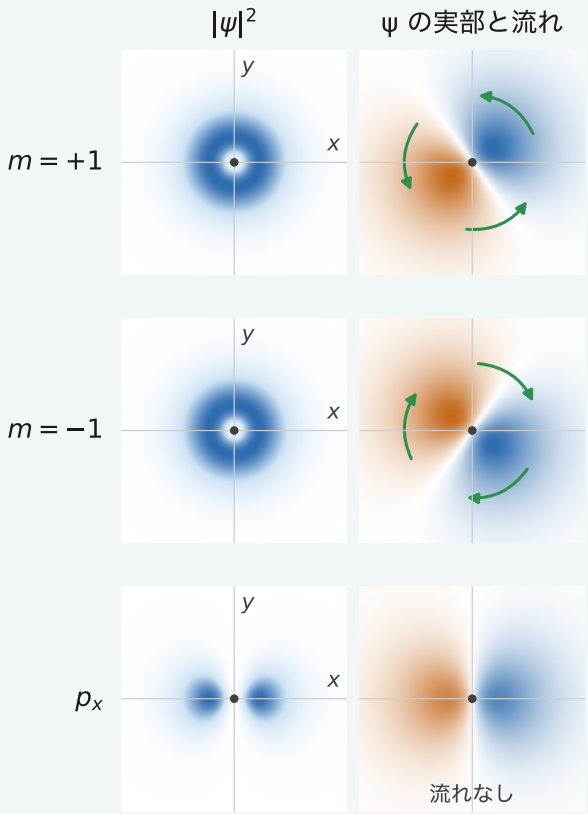


図 3-16　2p 軌道を z 軸の真上から見た xy 面の断面で、$m = +1$・$m = -1$ は同じドーナツ形の分布のまま確率が逆向きに流れ、二つを足した p_x では流れがないことを示します（左の列は $|\psi|^2$、右の列はある時刻の ψ の実部（正＝青／負＝橙）と流れの向き（緑の矢印））。p_y（二つを引いたもの）も p_x と同じく流れがなく、y 方向を向きます。

では、なぜ化学では p_{+1}・p_{-1} のままではなく、組み合わせた p_x・p_y を使うのでしょうか。まず、どちらの組も正しい解です。三つの 2p 軌道は同じエネルギーなので、足しても引いても同じエネルギーの解になり、どの組を選んでも、エネルギーも電子の数え方も変わりません。違うのは、何が決まった組かです。$p_{\pm1}$ は回る向きと勢い（$L_z = \pm\hbar$）が決まっていて、空間の向きは決まっていません（どちらもドーナツ形です）。p_x・p_y は向き（x 方向、y 方向）が決まっていて、回る向きは決まっていません（止まった波です）。二つを同時に決めることはできないので、考えたいことに合わせて選びます。

化学で知りたいのは、たいてい向きです。結合には方向があり、第 7 章 では、結合軸に沿った $2p_z$ が正面から重なって σ 結合を、横に並んだ $2p_x$・$2p_y$ が π 結合をつくります。隣の原子がどちらにあるかと軌道の向きを突き合わせるには、向きの決まった軌道が向いています。しかも、分子の中では p_x・p_y のほうが実際の状態に近くなり

ます。孤立した原子では、どの向きも同等なので組の選び方は自由ですが、分子の中では隣の原子が特定の向きを決めるので、その向きにそろった止まった波が自然な状態になります。第 2 章 の箱で、壁が波を止めて定在波にしたのと同じく、隣の原子が壁の役をするのです。実数の関数なので、符号を青と橙で塗り分け、節の面を描けることも、本書の見方には欠かせません。逆に、z 方向に磁場をかけたときは、回る向きによってエネルギーが分かれるので、p_{+1}・p_{-1} のほうが自然な状態になります。何が向きを決めるか（隣の原子か、磁場か）で、自然な組が変わります（図 3-17）。

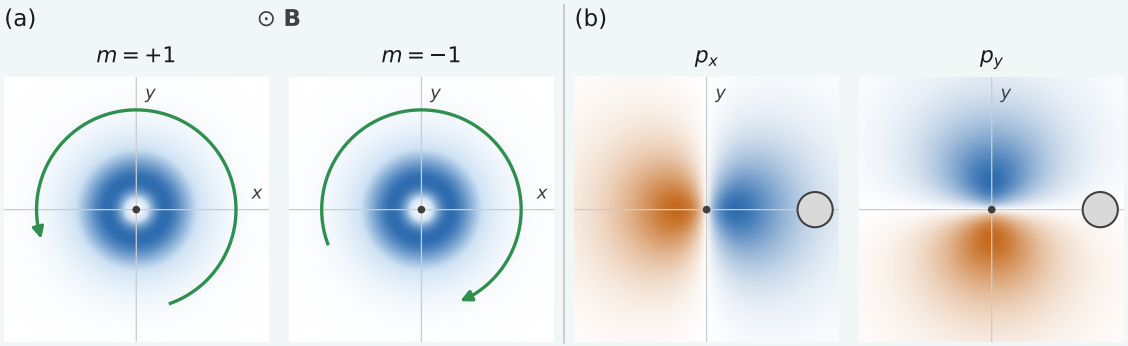


図 3-17　何が向きを決めるかで、自然な組が変わる様子です。どれも z 軸の真上から見た 2p の xy 面の断面です。(a) z 方向に磁場 $\boldsymbol{B}$ をかけたとき（上から見ると手前向きなので ⊙ で示します）。$m=+1$ と $m=-1$ は分布（青の濃淡）が同じドーナツ形で、確率の流れの向き（緑の矢印。図 3-16 と同じ）が逆です。回る向きによってエネルギーが分かれるので、この組がそのまま自然な状態です。(b) 隣の原子（灰の丸）が x 方向にあるとき。隣の原子を向く p_x と、横を向く p_y（正＝青／負＝橙）とでエネルギーが分かれるので、この組がそのまま自然な状態です。

最後に、m についての二つの見方をつないでおきましょう。3.2 節では m を回る勢い $L_z = m\hbar$ として、図 3-15 では $|m|$ を z 軸を含む縦の節の数として見ました。どちらも、z 軸のまわりを一周するあいだに入る波の数 $|m|$ を数えています。回る波 $e^{\pm im\varphi}$ ではその数が回る勢いとして現れ、逆向きの二つを重ねた止まった波 $\cos m\varphi$・$\sin m\varphi$ では、一周に $2|m|$ か所の 0 が向かい合って $|m|$ 枚の縦の節として現れます（図 3-2 の円の上で数えられます）。

電子が見つかりやすい距離：動径分布関数

「電子は核からどのくらいの距離に見つかりやすいか」を考えてみましょう。うっかりすると「$|\psi|^2$ が最大の場所」と答えたくなりますが、たとえば 1s 軌道の $|\psi|^2$ は核の位置でいちばん濃く、それだけを見ると「電子は核の真上にいる」ことになっ

てしまいます。落とし穴は、距離 r の場所が空間に「一点」ではなく「球殻」として広がっていることです。半径 r の球殻の面積は $4\pi r^2$ で、r が大きいほど殻は広くなります。核のごく近くは密度こそ濃いものの殻が小さく、遠くは殻が広いかわりに密度が薄い。この綱引きを式にしたのが **動径分布関数**（radial distribution function）

$$P(r) = 4\pi r^2 |R(r)|^2 \tag{3.30}$$

です。$P(r)\,\mathrm{d}r$ が、核からの距離 r と $r+\mathrm{d}r$ のあいだの球殻に電子を見いだす確率を与えます。式に $|\psi|^2$ ではなく動径部分 $|R|^2$ だけが現れるのは、球殻の上ですべての向きにわたって足し上げると角度部分の依存性が消え、r だけの関数が残るためです（本書では $\int_0^\infty P(r)\,\mathrm{d}r = 1$ となるように R の大きさを取ります。第 4 章の図では定数 4π を省いて描きます）。s 軌道では $|\psi|^2$ が向きによらないので、$P(r) = 4\pi r^2 \times |\psi|^2$、つまり「球殻の面積 $\times$ 1 点の濃さ」と読むこともできます。p 軌道や d 軌道でも同じ式が使えます。密度に球殻の体積因子 $4\pi r^2$ を掛けたことで、$P(r)$ は核の位置（$r = 0$）でゼロから立ち上がり、ある距離で山をつくります。1s 軌道ではこの山がちょうどボーア半径 a_0 に来ます（図 3-18）。前章で不確定性原理から見積もった原子の大きさ 0.053 nm（図 2-14）は、この山の位置です。「電子がもっとも見つかりやすい距離」を調べるときに使うべき量は、$|\psi|^2$ ではなくこの $P(r)$ です。図 3-20 に、代表的な軌道の動径分布関数と節の位置を示します。

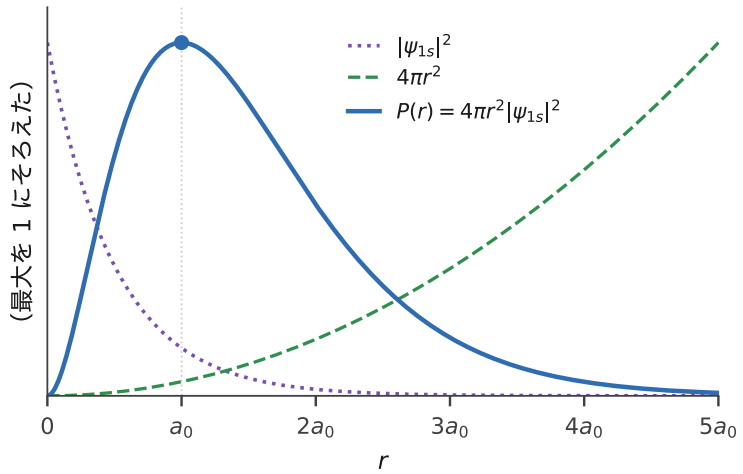


図 3-18　1s 軌道の「綱引き」です。横軸は核からの距離 r（ボーア半径 a_0 単位）で、三本の曲線は最大値が同じ高さになるよう縮尺を揃えて重ねています。確率密度 $|\psi_{1s}|^2$（紫の点線）は核の位置で最大で単調に減り、球殻の面積 $4\pi r^2$（緑の破線）は r とともに増えます。両者の積が動径分布関数 $P(r)$（青の実線）で、核の位置でゼロから立ち上がり、$r = a_0$ に山をつくります。

同じことは、図 3-10 (a) のような点の雲からも読み取れます。点の雲を、核を中心とする薄い球殻（玉ねぎの皮）で区切り、殻ごとに点を数えると、その柱グラフがそのまま $P(r)$ の形になります（図 3-19）。$P(r)$ は「球殻 1 枚に入る点の数」を表しているのです。高校で学んだ K・L・M 殻は、この $P(r)$ の山にあたります。1s の山は a_0 にあり、2s・3s は山を複数もちますが、いちばん外側の大きな山が n とともに外へ移っていきます（図 3-19 (c) の 2s、図 3-20）。殻は、電子が見つかりやすい距離の目印であって、電子がその半径に乗っているわけではありません（下の落とし穴）。

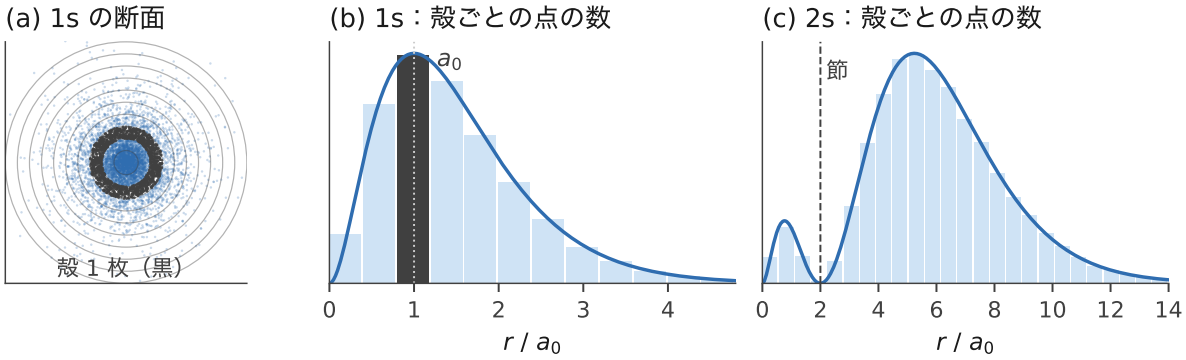


図 3-19　点の雲を球殻ごとに数えると、動径分布関数になります。(a) 1s の点の雲の薄い断面と、厚さ $0.4a_0$ の球殻の境目（灰の円）。黒い点は $0.8a_0$〜$1.2a_0$ の球殻 1 枚の切り口です。(b) 1s の殻ごとの点の数（柱。黒が (a) の殻）と $P(r)$（青の線）。山は $r = a_0$ です。(c) 2s では山が二つ（内側の小さな山と外側の大きな山）あり、$r = 2a_0$ が動径節です。

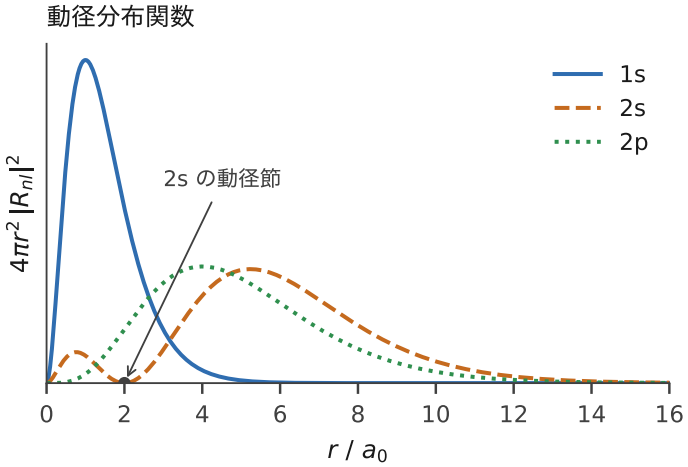


図 3-20　水素原子の代表軌道の動径分布関数 $4\pi r^2|R_{nl}|^2$ を、距離 r（ボーア半径 a_0 単位）に対して描いたものです。1s には節がなく、2s は途中で 0 に触れる動径節を 1 つもちます。2p（緑の点線）は動径節をもたず（2p の節は角節 1 枚だけで、動径分布には現れません。断面は図 3-11）、山は 2s の外側の山より内側にあります。

よくある誤解

$P(r)$ が $r = 0$ でゼロになるのは、「核の位置に電子がいない」という意味ではありません。1s の $|\psi|^2$ は核の位置で最大で、ゼロに近づくのは球殻の体積 $4\pi r^2\,\mathrm{d}r$ のほうです。人口密度が都心でいちばん高い都市でも、駅から 1 km ごとの輪で人数を数えると、中心の輪は面積が小さいので人数は少なくなるのと同じです。実際、s 電子は核の位置でも密度をもちます（p・d 軌道では核の位置で密度がゼロですが、それは核を通る角節があるためで、$4\pi r^2$ とは別の理由です）。

また、n が大きい軌道の電子が「核から一定の遠い距離にいる」わけでもありません。ボーアの模型のような決まった半径の殻の上を回っているのではなく、$|\psi|^2$ は核の近くから外側まで連続的に広がり、内側にも確率をもちます（平均の広がりは n とともに増します）。いちばん見つかりやすい距離と平均の距離も別のもので、1s では前者が a_0、後者は $1.5a_0$ です。

核の位置で密度が最大なら、電子は核の中にも入るのか、と思うかもしれません。入ることはありますが、核（陽子）の半径は a_0 の約 6 万分の 1 しかないので、1s の電子が核の中に見つかる確率は約 5×10^{-15} と、ごく小さな値です。

発展　綱引きを数で確かめる　試験の範囲外

綱引きの意味を、数で確かめておきましょう。1s では $|\psi|^2 \propto e^{-2r/a_0}$ なので、$r = a_0$ の球殻と比べると、$r = 0.25a_0$ の球殻は面積が 0.06 倍で、密度は $e^{1.5} \approx 4.5$ 倍です。積の P は 0.28 倍にとどまります（濃いが殻が小さい）。$r = 3a_0$ の球殻は面積が 9 倍ですが、密度は $e^{-4} \approx 0.018$ 倍で、P は 0.16 倍です（殻は大きいが薄い）。大きさと濃さがつり合う $r = a_0$ で、$P(r)$ は最大になります。

3.4.1　実応用：軌道の形が材料の性質を決める

原子軌道の形は、材料の性質を直に左右します。たとえば遷移金属の d 軌道は、四つ葉型の強い方向性をもつため、まわりに配位子が近づく向きによってエネルギーが持ち上がったり下がったりします。この **d 軌道の分裂** の大きさが、ルビーの赤やエメラルドの緑といった宝石の色や、遷移金属錯体の色を決めています。可視光のうち、d 軌道間のエネルギー差に合った色だけが吸収され、残りの色が私たちの目に届くのです。

軌道の広がり方も重要です。n が大きく外まで広がった軌道ほど、隣の原子の軌道と重なりやすく、電子を渡しやすくなります。これは金属の電気伝導や、第 13 章で扱う共役分子・半導体の伝導性の基礎になります。s・p・d という軌道の形と広がりの違いが、材料の色や磁性、伝導性を決めています。原子軌道は、材料の性質を考えるときのいちばんの基礎です。

例題：軌道の数え上げと節

主量子数 $n=3$ の水素原子について、(1) 許される方位量子数 l、(2) 3p 軌道の個数、(3) 3s 軌道と 3p 軌道それぞれの節の総数を求めましょう。
(1) 許される l は、規則 $l=0,1,\ldots,n-1$ より、$n=3$ では

$$l=0,1,2 \tag{3.31}$$

の三つ、すなわち 3s・3p・3d 軌道があります。
(2) 3p 軌道の個数を数えます。p 軌道は $l=1$ で、磁気量子数は $m=-1,0,+1$ の $2l+1=3$ 個です。したがって p_x, p_y, p_z の

$$3 \text{ 個} \tag{3.32}$$

になります。
(3) 節の総数は $n-1$ で与えられるので、$n=3$ ではどちらも $3-1=2$ 個です。内訳は角節が l 個、動径節が $n-l-1$ 個なので、

$$3\mathrm{s}(l=0):\quad \text{角節}\ \ 0 + \text{動径節}\ \ 2 = 2 \tag{3.33}$$

$$3\mathrm{p}(l=1):\quad \text{角節}\ \ 1 + \text{動径節}\ \ 1 = 2 \tag{3.34}$$

となります。総数は同じ 2 個でも、s は球面状の節だけ、p は平面状の節を一枚もつ、と形が違う点に注目してください。

まとめ

原子の中の電子 1 個の波動関数を原子軌道と呼びます。電子の通り道でも容器でもなく、核のまわりに閉じ込められた電子の波の、定在波の形です。水素原子のシュレディンガー方程式を極座標で解くと、波動関数が $\psi = R(r)Y(\theta,\varphi)$ と分離し、三つの

量子数が入れ子（$n > l \geq |m|$）で現れます。n が大きさとエネルギー、l が形（s・p・d）、m が向きを決めます。角運動量の大きさは l で決まるとびとびの値をとり、$l = 0$ の s 軌道は球対称になります。観測にかかるのは確率密度 $|\psi|^2$ で、波動関数がゼロになる節は総数 $n-1$ 個、第 2 章の箱と同じ数え方です。そのうち核を通る面の節（角節）が l 枚、さらにそのうち z 軸を含む縦の節が $|m|$ 枚という節の内訳の入れ子が、量子数の範囲を決めます。最も見つかりやすい距離は $|\psi|^2$ ではなく動径分布関数 $P(r)$ の山（1s では a_0）で、$P(0) = 0$ は球殻が小さいためです。この量子数の階段が、次章の電子配置と周期律の骨組みになります。

章末問題

概念確認

1. 主量子数 $n = 4$ のとき、許される方位量子数 l をすべて挙げ、それぞれ何軌道（s・p・d・f）と呼ぶか答えてください。
2. s 軌道が球対称になるのはなぜですか。方位量子数 l と角運動量の言葉で一言で説明してください。
3. 観測にかかるのは ψ ではなく $|\psi|^2$ です。この違いが p 軌道の二つのローブでどう表れるか説明してください。
4. 2d 軌道や 3f 軌道がないのはなぜですか。また、$l = 1$ のとき m が 3 通りあるのはなぜですか。節の数を使って説明してください。
5. 2p 軌道と 3p 軌道は、どちらも二つのローブの形をしています。何が同じで、何が違いますか。「節」の語を使って答えてください。

図示

1. p_x, p_y, p_z の三つの軌道を、位相の符号を色（正＝青／負＝橙）で区別して描き、それぞれの角節がどの平面かを示してください。
2. 1s・2s・2p 軌道について、確率密度 $|\psi|^2$ の広がりと節の位置を模式的に描き、節の総数がいずれも $n-1$ になることを確かめてください。

数理演習

1. （発展）方位角の波動関数 $\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}$ に「一周してもとに戻る」条件 $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$ を課し、オイラーの式を使って m が整数に限られることを示してください。$m = 1/2$ が許されない理由も述べてください。
2. $n = 1, 2, 3$ それぞれについて、許される (n, l, m) の組の総数を数え上げてください。
3. 節の総数の式 $(n - l - 1) + l = n - 1$ を使って、3d 軌道の動径節と角節の数をそれぞれ求めてください。
4. 水素原子のエネルギー $E_n = -13.6\ \text{eV}\ /n^2$ を用いて、$n = 1 \to 2$ の遷移で吸収・放出される光のエネルギー（eV）を求めてください。
5. 核電荷 Ze のまわりに電子が 1 個だけある原子（水素型の原子）のエネルギーは $E_n = -13.6\ \text{eV} \cdot Z^2/n^2$ です。ヘリウムイオン He^+（$Z = 2$）について、(1) 基底状態から電子を取り去るのに要るエネルギー、(2) $n = 3$ の励起状態から電子を取り去るのに要る最小のエネルギーを求めてください。(3) (2) のエネルギーをもつ光の波長は何 nm ですか。

応用・説明

1. 遷移金属錯体や宝石の色が、d 軌道の分裂と可視光の吸収でどう説明されるか、軌道の形（方向性）に触れて述べてください。
2. p 軌道のローブの位相（符号）は $|\psi|^2$ には現れませんが、化学結合を考えるときには決定的に重要になります。その理由を、第 5 章以降で扱う「軌道の重なり」を念頭に説明してください。
3. 水素原子の $1s$ 状態（$|\psi|^2 \propto e^{-2r/a_0}$）について答えてください。(1) 核から $0.5a_0$ の所と $1.5a_0$ の所に、同じ大きさの小さな体積をとります。電子はどちらに見つかりやすいですか。何倍ですか。(2) 半径 $0.5a_0$ と $1.5a_0$ の、厚さの同じ薄い球殻全体で比べるとどうなりますか。(1) と答えが変わる理由を、球殻の面積に触れて説明してください。

4

第 4 章

多電子原子とスピン

周期表を見ると、元素はきれいな行と列に整列しています。左下のセシウムはやわらかく、右上のフッ素は激しく電子を奪いにいきます。同じ族の元素は似た顔つきをもち、一つの周期を左から右へ進むと原子はだんだん小さく、電子を手放しにくくなっていきます。メンデレーエフはこの規則性を、原子の中身をまだ知らないまま並べ替えだけで見抜きました。けれども「なぜ」その規則が生まれるのかは、原子の中で電子がどう配置されているか、そして電子どうしがどう影響し合っているかを知ってはじめて答えられます。

前章（第 3 章）で学んだ水素原子は、電子が一つだけの特別な系でした。ところがヘリウム以降のすべての原子には電子が複数あり、電子どうしが反発し合います。この反発を厳密に扱うと方程式はもう解けません。そこで本章では、多電子系を「一つひとつの電子が独立に軌道を占める」という描像で近似します。この軌道近似に、電子固有の性質である **スピン** とパウリの排他原理を組み合わせると、電子配置が決まり、遮蔽と有効核電荷を通じて周期律のトレンドがクーロン力の言葉で説明できます。

この章のねらい

多電子系を 1 電子軌道の積で近似する枠組み（軌道近似）の上で、パウリの排他原理・遮蔽・有効核電荷から周期律のトレンドを説明します。 とくに、$4s$ と $3d$ の順序が入れ替わる理由を浸透と遮蔽で説明できること、有効核電荷 Z_{eff} で周期律のトレンドを読めることを目標にします。
この章を終えると、次のことができるようになります。

- **軌道近似とパウリの原理**：平均場の考え方とパウリの排他原理を正確に述べられる（章末問題 概念 1・2）

- **電子配置**：構成原理・フントの規則で電子配置を書き、遷移金属で予想からずれる理由を説明できる（章末問題 図示 1・3、応用 5）
- **有効核電荷**：スレーター則で Z_{eff} を計算し、遮蔽が完全でない意味を説明できる（章末問題 概念 3、数理 1〜4）
- **周期律のトレンド**：半径・イオン化エネルギーの横・縦の傾向を Z_{eff} と n で説明できる（章末問題 図示 2、応用 1〜3）

4.1　軌道近似（一電子近似）

多電子原子で何が難しいのかを、まずヘリウム（電子 2 個）で見ておきましょう。核電荷を Z、二つの電子の位置を $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2$ とすると、ハミルトニアンは

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}}_{\text{電子 1}} + \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}}_{\text{電子 2}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_{\text{反発}} \tag{4.1}$$

と書けます。最初の二つの塊は、それぞれ一つの電子が核に引かれるだけの「水素型」の項で、これだけなら前章の要領で別々に解けます。問題は最後の項です。$r_{12} = |\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|$ は二つの電子の距離で、この項は二つの座標を分けられない形で結びつけています。このため方程式は変数分離できず、ヘリウムですら厳密解をもちません。

そこで **物理的な仮定** を置いて、発想を変えます。電子 1 が感じる反発を、電子 2 の「平均的な広がり」がつくる滑らかな反発ポテンシャル $V_{\mathrm{rep}}(\boldsymbol{r}_1)$ で置き換えてしまうのです。すると電子 1 のハミルトニアンは電子 1 の座標だけの関数になり、

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + V_{\mathrm{rep}}(\boldsymbol{r}_1) \tag{4.2}$$

という 1 電子問題に戻ります。電子 2 についても同じことをします。こうして各電子が「核＋他の電子がつくる平均場」の中を独立に動く、と見なす近似を **独立電子近似**（independent electron approximation）と呼びます。他の電子を個別の相手としてではなく、均された背景として扱うのがポイントです（図 4-1）。平均場 V_{rep} をどう決めるかは本章では問わず、変分法を学んだあとの 6.3.2 節（発展）で「軌道と

平均場が互いに矛盾しなくなるまでくり返す」という手続き（ハートリー・フォック法）として回収します。

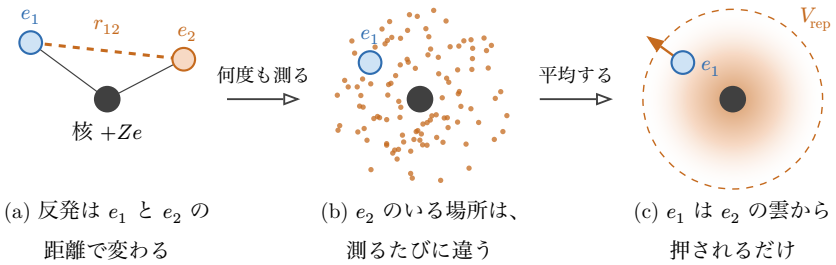


図 4-1　ヘリウムの 2 電子と平均場です。(a) 厳密には、電子間反発が二つの電子の距離 r_{12} で変わり、二つの位置を結びつけます。(b) 相手の電子 e_2（橙）の位置は、測るたびに違います。(c) 独立電子近似では、e_2 をその位置の平均の雲（平均場 V_{rep}）に均し、注目する電子 e_1（青）は雲から押されるだけの 1 電子問題に置き換えます。

本章からは、一つの電子が入る原子軌道を、全体の波動関数 Ψ や後の分子軌道 ψ と区別して χ で書きます（前章の水素原子の ψ_{nlm} は、この意味では χ です）。各電子が自分の 1 電子波動関数（＝軌道）$\chi_i(\boldsymbol{r})$ をもつことになるので、全体の波動関数を軌道の積

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots) \approx \chi_1(\boldsymbol{r}_1)\chi_2(\boldsymbol{r}_2)\cdots \tag{4.3}$$

で近似します。これが **軌道近似**（orbital approximation）です。**一電子近似**（one-electron approximation）とも呼び、前の段落の独立電子近似を、波動関数の形の側から言い表したものです。ここでの「一電子」は、電子どうしの反発を無視するという意味ではありません。他の電子の反発を平均場に均して、1 電子ずつの問題にするという意味です。多電子原子を「電子が一つずつ軌道に入っている」という、いつも使う描像で語れるのは、この近似のおかげです。1 電子軌道は水素の s, p, d 軌道と同じ形をもち、量子数 (n, l, m) で分類できます。ただし核電荷が平均場で弱められているぶん、エネルギーの順序や大きさは水素とは変わります。

要点

軌道近似（一電子近似）：多電子波動関数を 1 電子軌道の積 $\Psi \approx \chi_1\chi_2\cdots$ で近似し、各電子は「核＋他電子の平均場」の中を独立に動くとみなします。軌道の形は水素型 (n, l, m) のまま、エネルギー順序だけが変わります。

よくある誤解

軌道近似はあくまで近似で、電子間反発を平均場に均した結果です。軌道の積では、電子どうしが瞬間ごとに互いの位置に応じて避け合う効果を取りこぼします。この取りこぼす分を **電子相関**（electron correlation）と呼びます（入れ替えの約束を入れても残ることは、次節の発展で見ます）。それでも周期律の骨格を語るには十分に強力な近似です。

発展　軌道の積と、互いに避け合う電子

試験の範囲外

水素原子は電子が 1 個なので、シュレディンガー方程式の解 $\psi(\boldsymbol{r})$ がそのまま「その電子の軌道」で、近似はありません。ヘリウムの厳密な解は、二つの電子の位置を同時に含む関数 $\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ です。反発の項に r_{12} があるので、この関数は電子ごとの関数の積 $\chi(\boldsymbol{r}_1)\chi(\boldsymbol{r}_2)$ には分けられません。厳密には「電子 1 の軌道」というものがなく、状態をもつのは原子全体です。軌道は、それを近似的に分けて見るための道具です。

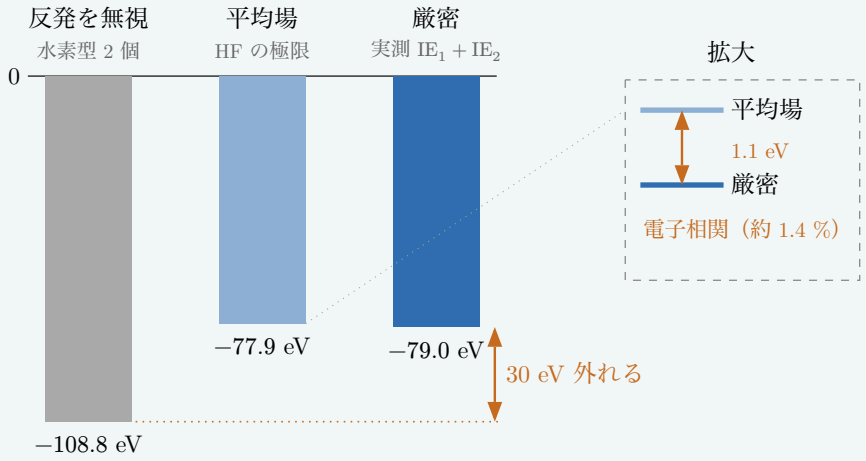


図 4-2　ヘリウムの基底状態のエネルギーです。反発を無視すると（水素型の $1s$ が 2 個）−108.8 eV、平均場（ハートリー・フォック法の極限）で −77.9 eV、厳密な値（実測）は −79.0 eV です。右は平均場と厳密の差の拡大で、この約 1.1 eV が電子相関です。

どのくらいの近似かを、ヘリウムの基底状態のエネルギーで比べます（図 4-2）。厳密な値は、電子を 1 個ずつ引き抜くエネルギーの和（$24.6 + 54.4 = 79.0$ eV）として実験で測れます。反発を無視すると 30 eV も外れますが、いちばん良い軌道の積（6.3.2 節 のハートリー・フォック法の極限）は −77.9 eV で、約 99 % まで届きます。残り

の約 1.1 eV が電子相関のエネルギーです。化学結合のエネルギー（数 eV）と同じ桁なので、精密な計算では無視できません。

取りこぼすものの中身は、電子 2 をある場所に置いたときの、電子 1 の見つかりやすさで見えます（図 4-3）。軌道の積では、電子 1 の雲は電子 2 をどこに置いても同じです（互いに無関心）。相関の因子 $(1 + c\,r_{12})$ を軌道の積にかけた波 $\Psi = e^{-\zeta(r_1+r_2)}(1 + c\,r_{12})$（ヒレラスの波動関数を簡単にしたもの。$\zeta = 1.85$、$c = 0.366$ でエネルギーは約 -78.7 eV）では、電子 2 の近くで電子 1 の雲がへこみ、電子 2 の側に電子 1 が見つかる確率は 50 % から約 43 % に下がります。電子は平均では同じ雲を共有していますが、瞬間ごとには互いを避け合っているのです。

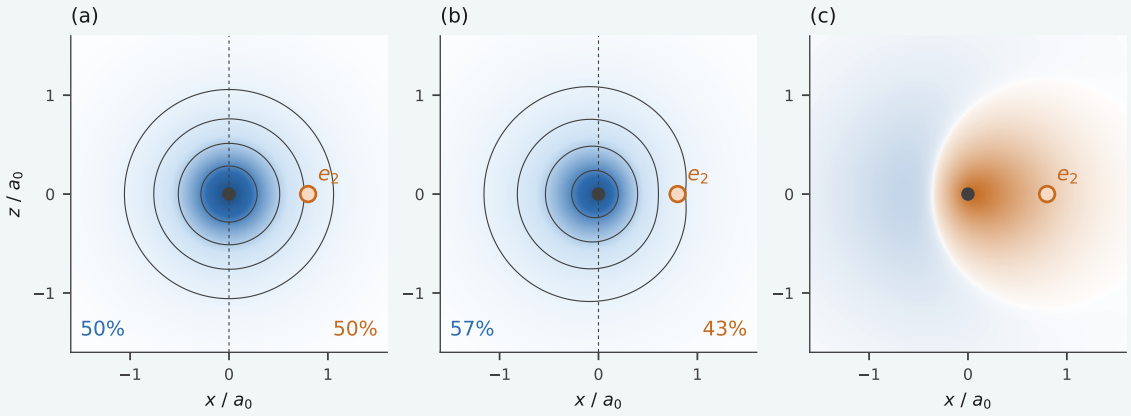


図 4-3　電子 2（橙）を核から $0.8\,a_0$ に置いたときの、電子 1 の見つかりやすさ（核と電子 2 を含む面の断面）です。(a) 軌道の積、(b) 相関の因子を入れた波、(c) その差（橙は減った所、青は増えた所）。左下と右下の数字は、破線の左右に電子 1 が見つかる確率です。

厳密な Ψ を軌道の積の組み合わせで書き直すと、主成分は $1s^2$ の配置ですが、$2s^2$ や $2p^2$ などの配置もわずかに混ざっています。電子配置 $1s^2$ は、その主成分の名前です。なお、電子は互いに区別できないので「電子 1」「電子 2」という名札にも厳密には意味がありません。入れ替えに対して符号が変わるように積を組み合わせたものが、6.3.2 節 のスレーター行列式です。

では、軌道は計算の上の便法にすぎないのでしょうか。軌道そのものは測れる量ではなく、概念としてもモデルです。それでも、化学の言葉として信頼してよい理由があります。第一に、よく当たります（ヘリウムで約 99 %）。第二に、厳密な Ψ から最もよく合う 1 電子の関数を取り出すと（自然軌道と呼びます）、ヘリウムの $1s$ にあたる軌道には電子が約 1.99 個入っていて、$1s^2$ という配置はほぼ正しいと言えます。第

> 三に、光電子分光（光で電子をはじき出し、そのエネルギーを測る実験）では軌道ごとにピークが分かれて見え、そのエネルギーは軌道のエネルギーにほぼ一致します。軌道の描像が危うくなるのは、主成分の配置が一つに決まらないときです。結合を引き伸ばして切るとき（H_2 を引き離すと、結合性と反結合性の配置が同じくらい混ざります）や、遷移金属のように準位が近接するときには、複数の配置を重ね合わせて扱う必要があります。

4.2　スピンとパウリの排他原理、電子配置

軌道近似だけでは、まだ電子配置は決まりません。「なぜ $1s$ 軌道に電子が 2 個までしか入らないのか」を説明するには、電子がもう一つ隠しもつ性質、**スピン**（spin）が必要です。

スピンは、電子が空間の運動とは別にもつ内部的な角運動量です。名前は「自転」を連想させますが、実際に電子が回っているわけではなく、実験で見つかった、電子に固有の量子的な性質です。1922 年のシュテルン・ゲルラッハの実験では、銀の原子の流れを、場所によって強さの違う磁石のあいだに通し、スクリーンに当てました。当たり跡は、向きの自由な小さな磁石から予想される縦に連続した帯ではなく、上と下の 2 か所だけでした（図 4-4）。銀の原子の磁石としての性質は、対になっていない電子 1 個のスピンでほぼ決まります。電子のスピンは大きさが決まっていて、その向きは磁場に対して二通りしかとれないのです。この二状態を上向き ↑（$m_s = +1/2$）と下向き ↓（$m_s = -1/2$）と呼び、この向きを表す m_s を **スピン量子数**（spin quantum number）と呼びます。m_s は $+1/2$ と $-1/2$ の二値だけをとります。したがって一つの電子の状態を完全に指定するには、空間の量子数 (n, l, m) に加えて、スピン量子数 m_s の合計 4 つが要ります。

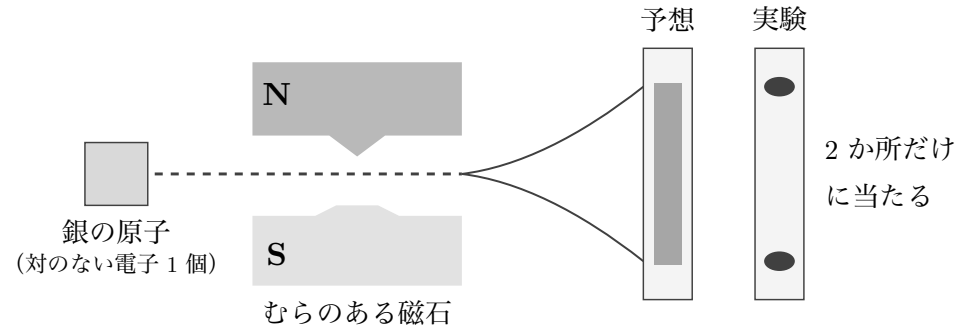


図 4-4　シュテルン・ゲルラッハの実験（1922 年）の模式図です。銀の原子の流れを、場所によって強さの違う磁石に通すと、予想される縦の帯ではなく、上下 2 か所だけに当たります。

ここで多電子系を貫く根本原理が登場します。**パウリの排他原理**（Pauli exclusion principle）です（以下では単に **パウリの原理** とも呼びます）。電子のような粒子（フェルミオン）を支配する、次の原理です。

> **要点**
>
> **パウリの排他原理**：一つの原子の中で、4 つの量子数 (n, l, m, m_s) がすべて同じ電子は存在できません。言い換えると、一つの軌道 (n, l, m) には、スピンが上下逆の電子が最大 2 個までしか入れません。

4 つの量子数の組は、電子の「住所」のようなものです。n（殻）→ l（副殻）→ m（軌道）→ m_s（向き）と上から選んでいくと、行き着く席が一つに決まります（図 4-5）。パウリの原理は「一つの住所に電子は 1 個」と言い換えられ、殻の定員は、その殻の席の数になります。$1s$ の席は $m_s = \pm 1/2$ の 2 つ、$2p$ の席は 3 軌道 $\times$ 2 で 6 つです。一般に、同じ n と l をもつ軌道のまとまりを **副殻**（$2p$ の三つ、$3d$ の五つなど）、同じ n の軌道すべてのまとまりを **殻** と呼び、方位量子数 l の副殻は $2(2l+1)$ 個の電子を収容できます。この 2・6・10・14 は、周期表の s・p・d・f ブロックの列の数にそろっています。高校の化学で覚えた電子殻の定員、K 殻 2 個・L 殻 8 個・M 殻 18 個も、ここから出てきます。主量子数 n の殻がもつ軌道の数は、第 3 章 で数えたとおり n^2 個（$1, 4, 9, \ldots$）でした。その一つひとつにスピンの向きが逆の電子が 2 個まで入るので、殻の定員は $2n^2$ 個、すなわち $2, 8, 18, \ldots$ です。暗記していた数は、軌道の数 n^2 とスピンの 2 という、二つの理由の積だったのです。副殻が定員いっぱいまで埋まった配置を **閉殻** と呼びます。希ガスの電子配置（ネオンの $1s^2 2s^2 2p^6$ など）は、その周期で埋まる副殻がすべて閉殻になった配置で、とくに安定です。も

しパウリの原理がなければ、すべての電子が最低の $1s$ に落ち込み、周期表も化学結合も存在しません。物質に多様性があるのは、この排他原理のおかげです。

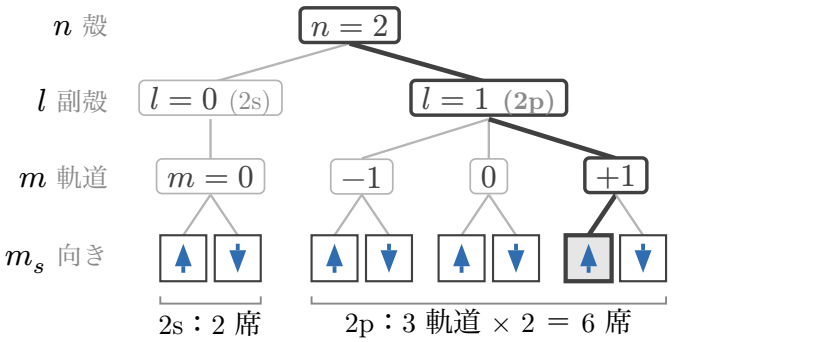


図 4-5　4 つの量子数を上から選んでいく木（L 殻、$n = 2$）で、$n \to l \to m \to m_s$ と選ぶと席が一つに決まり、L 殻の席は 2s の 2 つと 2p の 6 つで 8 つになります（太線は $(2, 1, +1, +1/2)$ の席）。

多電子原子では、2s と 2p が分かれる

水素原子では、同じ n の軌道はすべて同じ高さでした（図 3-3）。多電子原子では、同じ n でも l が大きいほど高くなるように分かれます（図 4-6）。なぜ分かれるのかを、いちばん簡単なリチウムで見ておきます。

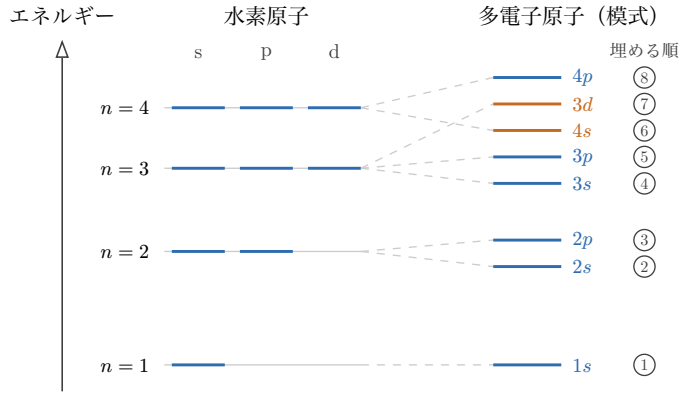


図 4-6　水素原子（左）と多電子原子（右）の軌道エネルギーの並びを模式的に比べたものです（高さは実スケールではなく、$4d$ 以上は省略しています。水素の実スケールは 図 3-3）。水素では同じ n の s, p, d が同じ高さですが、多電子原子では l が大きいほど高くなるように割れ、その幅が n とともに広がるため $4s$ が $3d$ の下に潜り（橙）、下から ①〜⑧ の順に読むと構成原理の順序 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p$ になります。これは電子を入れる前の順序で、電子が入ると（とくに $3d$ が埋まると）順序は動きます（$4s$ が下に来る理由は 図 4-8）。

リチウム（$1s^2 2s^1$）で、外側の電子 1 個が $2s$ に入る場合と $2p$ に入る場合を比べます（図 4-7）。内側の $1s^2$ の 2 個は、核のすぐ近く（$1a_0$ ほどまで）に雲をつくっています。外側の電子がこの雲の外にいるときは、核の $+3$ から雲の -2 を差し引いた $+1$ だけを感じます。ところが雲の内側まで入り込むと、隠されていない核に近づくので、$+3$ に近い電荷に引かれます。$2s$ の動径分布には、核のすぐ近くに小さな山があり、外側の電子は時々この強い引力の場所に来ます。$2p$ にはこの山がなく、ほとんどいつも $+1$ しか感じません。核のすぐ近くでは動径部分が $R \propto r^l$（第 3 章 の発展）なので、l が大きい軌道ほど核に寄りつけません。核の位置でも値をもつのは s（$l = 0$）だけです。入り込みの分だけ $2s$ は強く引かれて、エネルギーが下がります。

この下がり方は、簡単な模型で見積もれます（図 4-7 (b)）。どこまでの入り込みを数えるかを r として見積もると、入り込みを数えない $r = 0$ では $2s$ も $2p$ も水素の $n = 2$ と同じ -3.4 eV です。r を広げると $2s$ だけが下がり、内殻の雲の縁（$1a_0$）までで約 -5.5 eV に達します（$2p$ は -3.5 eV のまま）。実測の -5.4 eV と -3.5 eV にもよく合います。$2s$ と $2p$ の差のほとんどは、内殻の雲の中で生まれているのです。

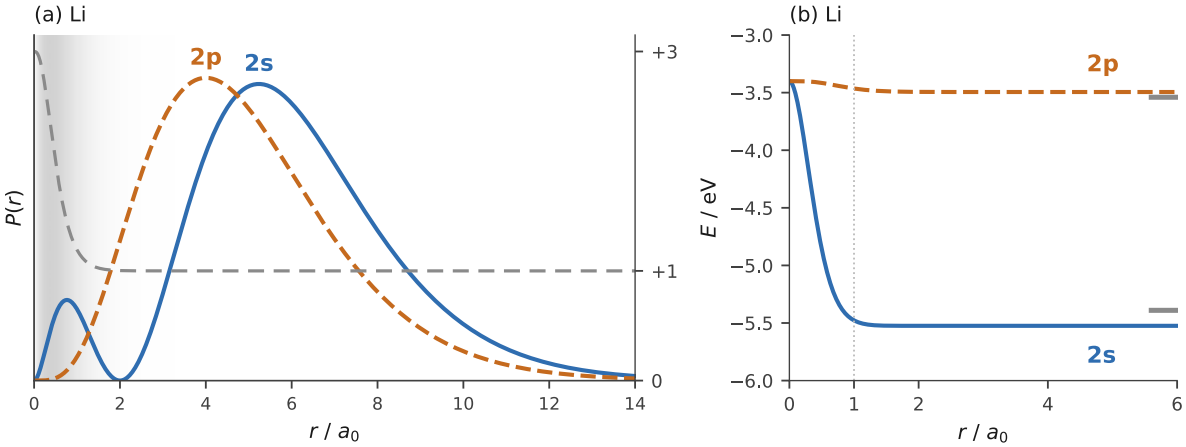


図 4-7　リチウムの外側の電子です。(a) $2s$（青の実線）と $2p$（橙の破線）の動径分布と、その半径で感じる核電荷（灰の破線、右の目盛り）。灰の地は内殻（$1s^2$）の電子の雲です。$2s$ だけが、核の近くの小さな山で $+3$ に近い電荷に引かれます。(b) 半径 r までの入り込みを数えた、電子 1 個のエネルギーの見積もり $-13.6\ \text{eV} \times (1+\Delta)^2/n^2$（$\Delta$ は r より内側で受ける核電荷の上乗せの平均）です。右端の灰の線は実測です。内殻は有効核電荷で縮めた水素型の $1s$、外側の電子は $Z = 1$ の水素型の形とした、簡単な模型です。

同じしくみで、第 4 周期では $4s$ が $3d$ より低くなります。主量子数だけ見れば $3d$ のほうが小さく、内側にありそうに思えるので、戸惑うかもしれません。しかし多電子原子では、軌道のエネルギーは n だけでなく方位量子数 l にも依存します。$4s$ 軌

道は核近くまでしみ込む裾（**浸透**。次節で定義します）をもち、そのぶん内側の電子が核電荷を隠す効果（**遮蔽**。これも次節）が破れて核の強い引力を受けるため、核近くの裾をもたない $3d$ 軌道よりエネルギーが低くなるのです。これが「$4s$ を先に埋める」順序の理由で、$2s < 2p$ と同じしくみです（図 4-6 の橙の 2 本）。この浸透の様子は、動径分布関数を重ねると目に見えます（図 4-8）。$3d$ は動径節をもたず 1 つの山に集中しますが、$4s$ は外側の大きな山に加えて、$3d$ の山より内側に小さな山を 2 つもち、核のすぐ近くまで届いています。

この順序は、周期表の形も決めています。第 3 周期が 8 元素で終わるのは、$3s$・$3p$ の 8 席を埋めると、次に低いのが $3d$ ではなく $4s$ だからです。M 殻（$n = 3$）の 18 席のうち $3d$ の 10 席は、第 4 周期でカリウムとカルシウムが $4s$ を埋めたあと、スカンジウムから埋まり始めます。

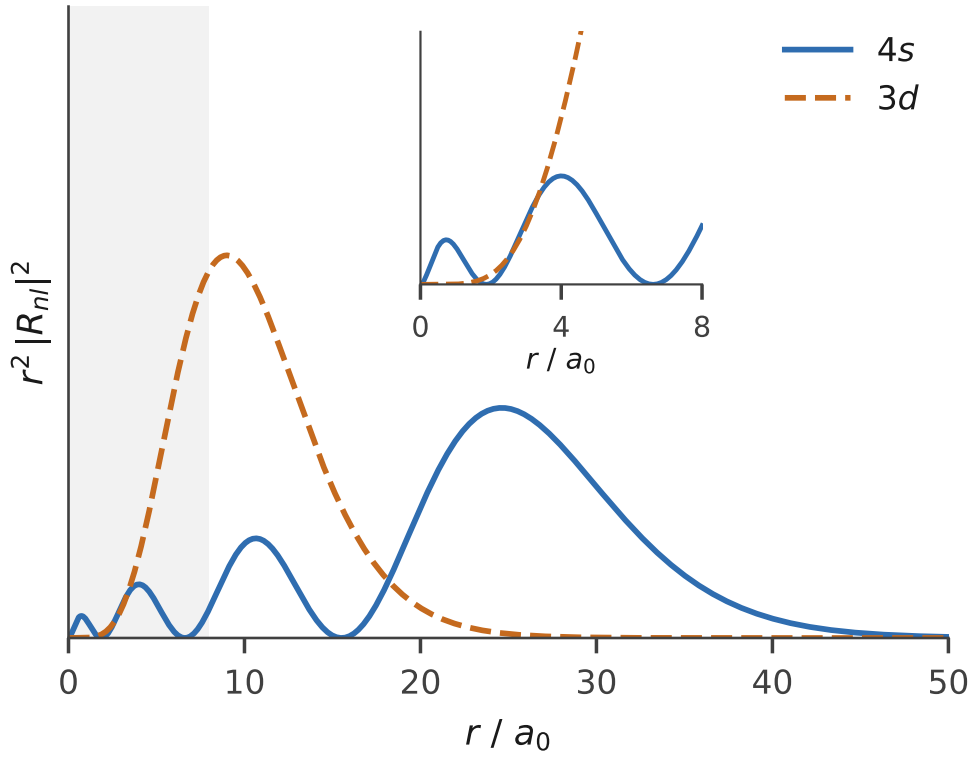


図 4-8　$4s$（青の実線）と $3d$（橙の破線）の動径分布関数 $P(r) \propto r^2 |R_{nl}|^2$ です（第 3 章の $4\pi r^2 |R|^2$ から定数 4π を省いたもの。水素様原子、r はボーア半径 a_0 単位）。$3d$ は 1 つの山に集中し、$4s$ の主な山はその外側にあります。しかし挿入図（核近傍 $r < 8a_0$ の拡大）のとおり、$4s$ は内側に小さな山をもって核の近くまでしみ込んでおり、この浸透が遮蔽を破って $4s$ を安定化します。

電子配置の組み立て方

こうして決まった軌道の高さの順に、次の三つの規則で電子を詰めていきます。

- **構成原理（アウフバウ原理）**（Aufbau principle）：エネルギーの低い軌道から順に埋めていきます。多電子原子では概ね $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < \ldots$ の順です。これは電子を入れる順で、入ったあとの高さは原子ごとに変わります（落とし穴）。
- **パウリの排他原理**：各軌道には上下スピンで最大 2 個まで。
- **フントの規則**（Hund's rule）：同じエネルギーの軌道（縮重した副殻）が複数あるときは、まずスピンをそろえて別々の軌道に 1 個ずつ入れ、そのあとで対を作ります。

> **よくある誤解**
>
> 「$3d$ は $4s$ より必ずエネルギーが高い」わけではありません。中性原子でまだ電子が入っていない段階では $4s$ が低く、先に埋まります。ところが $3d$ に電子が入って原子番号が増えると、$3d$ は $4s$ より内側に集中している（図 4-8 の大きな山）ぶん増えた核電荷をじかに受けて急速に安定化し、多くの遷移金属では $3d$ が $4s$ より **低く** なります（図 4-9）。だからイオン化のときは（エネルギーの順序が逆転して上側になった）$4s$ 電子から先に抜けます（次の例題）。軌道の順序は固定された梯子ではなく、電子数に応じて動くのです。

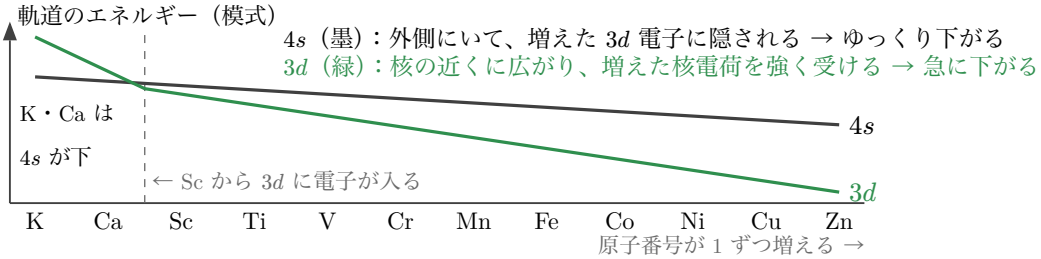


図 4-9　カリウムから亜鉛まで、$4s$ と $3d$ の軌道のエネルギーがどう動くかの模式図です（縦軸に数値はありません）。原子番号が増えると、外側の $4s$（墨）はゆっくり、核の近くに広がる $3d$（緑）は急に下がり、カルシウムとスカンジウムのあいだで入れ替わります。

たとえば炭素（電子 6 個）なら $1s^2 2s^2 2p^2$ で、最後の $2p$ 電子 2 個はフントの規則により別々の p 軌道にスピンをそろえて入ります（図 4-10）。スピンをそろえると電子どうしが空間的に避け合い、軌道を変えずに比べると、そのぶん反発が下がって

安定になるからです(小さな磁石どうしの引き合いではありません。くわしく計算すると、避け合って遮蔽が弱まり、核に強く引かれる効果も大きいことが分かっています)。安定になる大きさは分光で測れます。炭素では、2 個の $2p$ 電子のスピンをそろえた状態が、スピンを逆向きにした状態より 1.26 eV 低くなります(窒素で 2.38 eV、酸素で 1.97 eV)。化学結合 1 本のエネルギー（数 eV）の数分の 1 で、無視できない大きさです。なぜそろえると避け合うのかは、パウリの原理から出てきます。本文ではこの結果だけを使い、理由は節末の発展で見ます。

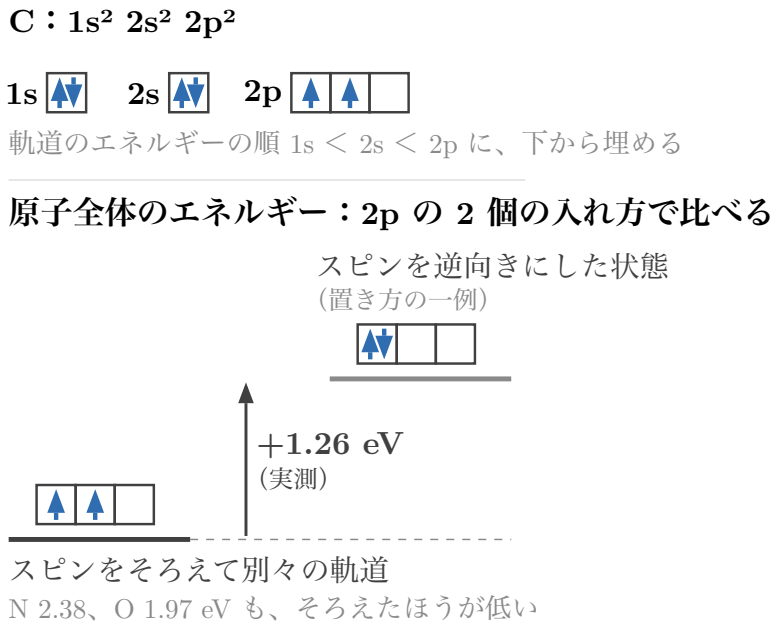


図 4-10　炭素（$1s^2 2s^2 2p^2$）の電子配置と、2p の 2 個をスピンをそろえて別々の軌道に入れた状態が、スピンを逆向きにした状態より 1.26 eV 低いことを示します（差は分光の実測。逆向きにした状態の箱の絵は置き方の一例です)。

例題：遷移金属イオンの電子配置

Fe^{2+}（Fe は $Z = 26$）の電子配置と、不対電子の数を求めましょう。

まず、中性の鉄の配置を書きます。構成原理の順（$\ldots < 3p < 4s < 3d$）に 26 個を詰めると、アルゴンと同じ 18 個の閉殻 $[\mathrm{Ar}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ の外に 8 個が入り、$[\mathrm{Ar}] 4s^2 3d^6$ です。

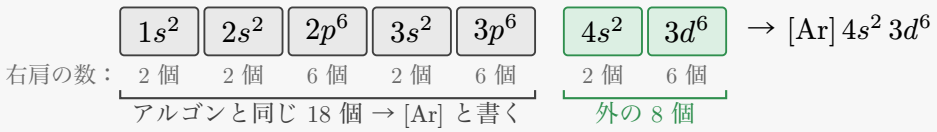


図 4-11　鉄の電子配置を軌道ごとに並べたものです。右肩の数はその軌道の電子の数で、内側の 18 個（灰）はアルゴンと同じなので [Ar] とまとめます。

次に、電子を 2 個抜きます。上の落とし穴のとおり、$3d$ に電子が入った遷移金属では $3d$ が $4s$ より低くなっているので、上側にある $4s$ の 2 個から抜けます。答えは $[\mathrm{Ar}]3d^6$ で、$[\mathrm{Ar}]3d^4 4s^2$ ではありません。3 個以上抜くときは、$4s$ が空になってから $3d$ から抜きます。

最後に、フントの規則で $3d$ の 5 つの軌道に並べます。6 個のうち 5 個がスピンをそろえて 1 個ずつ入り、6 個目が一つの軌道で対をつくるので（↑↓、↑、↑、↑、↑）、不対電子は 4 個です。

例題：電子配置とフントの規則、そして構成原理の例外

クロム（$Z = 24$）の電子配置を書き、不対電子の数を数えましょう。あわせて、なぜクロムが構成原理の素直な予想からずれるのかを考えます。

素直に構成原理で埋めると、エネルギーの低い軌道から順に $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$ と詰めるのが、規則どおりの予想です。ここまでで電子は $2+2+6+2+6+2+4 = 24$ 個で、たしかに $Z = 24$ に一致します。$3d^4$ の 4 個はフントの規則で 5 つある d 軌道のうち 4 つに、スピンをそろえて 1 個ずつ入るので、この予想なら不対電子は 4 個です。

ところが、実測は違います。実際のクロムの電子配置は

$$[\mathrm{Ar}]3d^5 4s^1 \tag{4.4}$$

です。$4s$ から電子を 1 個 $3d$ へ移し、$3d$ を半分だけ埋めた **半閉殻** $3d^5$ をつくっています。このとき $3d$ の 5 軌道すべてに 1 個ずつスピンをそろえて入り、$4s$ にも 1 個あるので、不対電子は合わせて 6 個になります。

なぜ例外が起きるのでしょうか。$4s$ と $3d$ のエネルギーは接近していて、電子を 1 個移す損（$4s$ から $3d$ へ電子を移すことを **昇位** と呼びます。第 7 章の混成軌道でも登場します）を、別の効果が上回るからです。フントの規則で見たとお

り、スピンのそろった電子どうしは空間的に避け合い、軌道を変えずに比べると反発が小さくなります。$3d$ を半分埋めて 5 個すべてのスピンをそろえた **半閉殻** は、この「そろえ得」が最大に効く特別に安定な配置です。同じ向きのスピンの組を数えると、$3d^4$ では $\binom{4}{2}=6$ 組、$3d^5$ では $\binom{5}{2}=10$ 組で、組み替えで 4 組増えます（図 4-12）。$4s^2 3d^4$ から $4s^1 3d^5$ へ組み替えると、この安定化が昇位の損を上回り、原子全体のエネルギーが下がるのです。同じ理由で、銅（$Z=29$）も素直な $[\mathrm{Ar}]3d^9 4s^2$ ではなく、$3d$ を完全に埋めた **閉殻** $[\mathrm{Ar}]3d^{10}4s^1$ をとります。半閉殻や閉殻の安定性が、構成原理の代表的な例外を生みます。

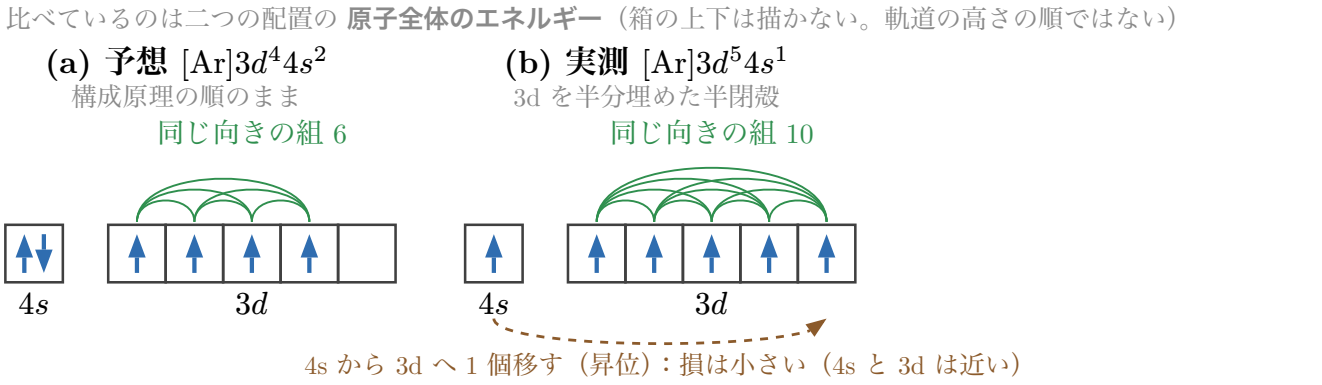


図 4-12　クロムの $3d$ の中で同じ向きのスピンの組（緑の弧）を数えると、構成原理どおりの予想 $[\mathrm{Ar}]4s^2 3d^4$ では 6 組、実測の $[\mathrm{Ar}]3d^5 4s^1$ では 10 組で、$4s$ から $3d$ へ 1 個移す小さな損（昇位、茶の破線）を、組が 4 つ増える得が上回ります（帯の長さは模式）。

発展　なぜ同じ状態に 2 個は入れないのか　試験の範囲外

パウリの原理とフントの規則の理由を、第 2 章 の一次元の箱に電子を 2 個入れた模型で見ておきます。箱の軌道は χ_1、χ_2（$n=1,2$ の波）です。電子 2 個の波 $\Psi(x_1,x_2)$ は、二つの位置を同時に含む関数でした（前節の発展）。電子は互いに区別できないので、名札の「1」と「2」を入れ替えても、見つかりやすさ $|\Psi|^2$ は変わりません。そのうえで、電子という粒子には、入れ替えると波の **符号が変わる** という性質があります。理由はもっと深い所にありますが、実験とよく合う約束として受け入れます。

スピンが同じ向きの 2 個では、この約束を満たす空間の波は、電子 1 が χ_a・電子 2 が χ_b に入った積 ① と、入れ替えた積 ② の **差** です。

$$\Psi(x_1, x_2) = \underbrace{\chi_a(x_1)\chi_b(x_2)}_{①} - \underbrace{\chi_b(x_1)\chi_a(x_2)}_{②} \tag{4.5}$$

電子 1 の位置 x_1 を決めて、電子 2 の位置 x_2 の関数として ①・②・Ψ を描いたのが 図 4-13 です。同じ軌道（$a = b$）に同じ向きで入れると、① と ② はぴったり重なり、差の Ψ はどこでも 0 になります（(a)）。全部打ち消し合うので、この状態は存在しません。これがパウリの原理です。向きが逆の 2 個では、符号の変化をスピンの側が受け持つので、空間の波は和 ① + ② の形もとれます。和なら打ち消さないので、1 つの軌道に 2 個まで入れます（(b)）。

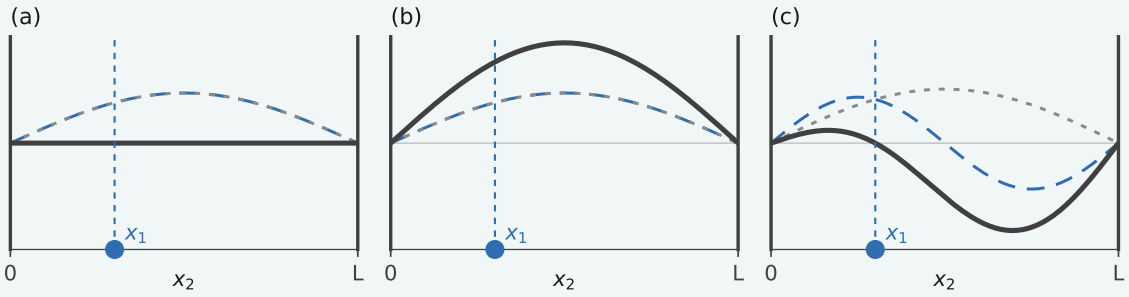


図 4-13 箱の中の電子 2 個です。電子 1（青の点）を $x_1 = 0.3L$ に置き、電子 2 の位置 x_2 の関数として描きました。破線 ①：電子 1 が χ_a・電子 2 が χ_b、点線 ②：入れ替えた組み合わせ、実線：Ψ = ① − ②（(b) は ① + ②）。(a) 同じ軌道・同じ向き（$a = b = 1$）、(b) 同じ軌道・逆向き、(c) 別の軌道・同じ向き（$a = 1$、$b = 2$）。

別の軌道（$a = 1$、$b = 2$）に同じ向きで入れると、① と ② は電子 1 の位置 $x_2 = x_1$ でちょうど交わり、Ψ はそこで 0 になります（(c)）。電子 1 を動かすと、この「穴」もついて動きます。同じ向きの 2 個は、同じ場所に見つからないのです。2 個の距離の分布を比べると（図 4-14）、平均の距離は、同じ向きで $0.38L$、逆向きで空間の波が和の形をとると $0.16L$ です。離れているほど反発は小さいので、スピンをそろえた配置のほうがエネルギーが低くなります。これがフントの規則の中身です。

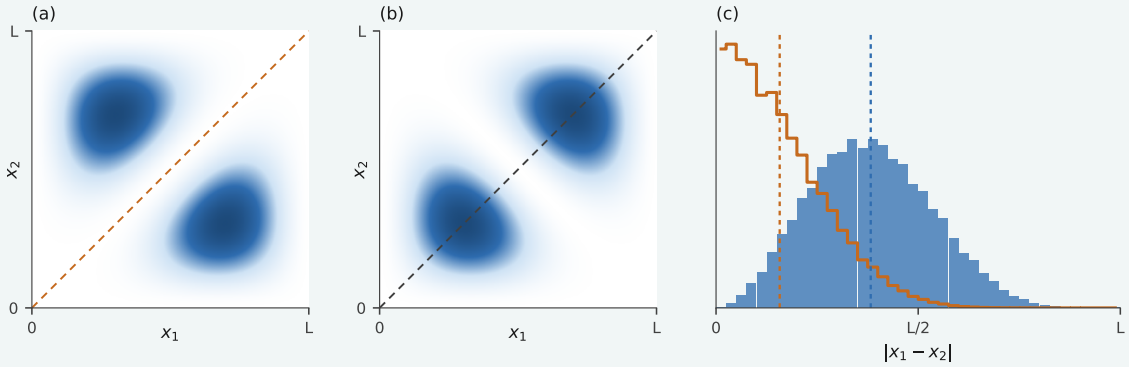


図 4-14　図 4-13 (c) と同じ 2 個（$n=1$ と $n=2$ の軌道に 1 個ずつ）の、2 個の位置 (x_1, x_2) の見つかりやすさです。(a) スピンが同じ向き、(b) 逆向き（空間の波が和の形）。破線が「同じ場所」$x_1 = x_2$ です。(c) 2 個の距離 $|x_1 - x_2|$ の分布（青：同じ向き、橙：逆向き）と、その平均（縦の破線）。

この避け合いは、前節の発展で見た電子相関（図 4-3。軌道の積で取りこぼす分）とは別物です。入れ替えで符号が変わる形に積を組み合わせれば（6.3.2 節 のスレーター行列式）、軌道の考え方の中に入ります。

発展　スピンの $\pm 1/2$ は、何の $1/2$ か

試験の範囲外

スピンの量子数を、第 3 章の軌道の角運動量と並べてみます。軌道の角運動量では、z 成分が $L_z = m\hbar$（m は整数）、大きさが $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ でした（第 3 章）。スピンも角運動量の一種で、z 成分は

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar \tag{4.6}$$

です。$\pm 1/2$ は、z 成分が $\hbar$ のちょうど半分だ、という意味です。軌道の l にあたるスピンの量子数を s と書くと、電子では $s = 1/2$ で、向きの数は $2s+1 = 2$ です（整数の l なら $2l+1$ は奇数で、2 本には分かれません）。大きさは軌道と同じ形の式に $s = 1/2$ を入れた $\sqrt{s(s+1)}\hbar = \left(\sqrt{3}/2\right)\hbar \approx 0.87\hbar$ で、軌道の角運動量と違い、どの電子でも同じ値に決まっています。半整数のスピンは、ディラックの相対論的な方程式（1928 年）に自然に現れます。本書では、実験で確かめられた電子の性質として使います。

角運動量をもつ荷電粒子は、小さな磁石になります。スピンの向きが 2 通りというのは、磁場の向きに対して z 成分が $+\hbar/2$ か $-\hbar/2$ かの 2 通り、ということで、シュ

テルン・ゲルラッハの実験で原子の流れが 2 つに分かれたのはこのためです。ただし、電子が本当に回っているわけではありません。電子をかりに、実験で分かっている大きさ（10^{-18} m 以下）の小さな球として、その表面が回ってこの大きさの角運動量を出すには、表面の速さが光の速さを超えてしまいます。スピンは、空間の運動とは別に電子が生まれつきもつ角運動量です。

発展　$4s$ が先に入るのに、なぜ先に抜けるのか　試験の範囲外

本節の落とし穴で、遷移金属のイオンは $4s$ から電子を失うと述べました。構成原理では $4s$ が $3d$ より先に埋まるのに、先に抜けるのはなぜか。答えの鍵は、二つの「エネルギー」を区別することです。

一つは、軌道 1 つの高さ（軌道エネルギー）です。もう一つは、電子をどの軌道に何個置くかで決まる、原子全体のエネルギーです。電子の置き方を決めるのは後者で、前者の順に並べれば必ず後者が最低になる、とは限りません。構成原理の順（$4s < 3d$）は、カリウムやカルシウムで、軌道 1 つの高さを並べたものです。落とし穴のとおり、遷移金属では $3d$ に電子が入り始めると、$3d$ の軌道は $4s$ より低くなります。それでも中性の鉄（電子 26 個）で $4s$ に 2 個が残るのは、狭い $3d$ に 8 個を詰めると、$3d$ どうしの反発が大きくなりすぎるからです。$4s$ に 2 個を置いた $[\mathrm{Ar}]3d^6 4s^2$ が、原子全体として最も低くなります。

鉄の 2 価イオン Fe^{2+} では、核の電荷は同じ $+26$ のまま、電子が 2 個少なくなります。電子どうしの反発が減り、残った電子が感じる有効核電荷が上がります。核の近くに集まった $3d$ は、その効きを $4s$ より強く受けるので内側へ縮み、$4s$ より下がる幅がさらに大きくなります。こうなると、$3d$ どうしの反発の損を払っても、電子を $3d$ に置くほうが原子全体として低くなり、$4s$ が空になります。Fe^{2+} が $3d^6$ であることは、気体のイオンが出す線スペクトル（分光）から確かめられています（不対電子の数はどちらの配置でも 4 個なので、磁石への引かれ方では見分けられません）。「先に入って先に抜ける」は、どちらも原子全体のエネルギーがいちばん低くなるように電子を置いた結果で、矛盾しないのです。クロムや銅で構成原理からずれるのも、同じく原子全体のエネルギーで置き方が決まる例です（本節の例題）。

4.3　遮蔽効果とスレーター則、有効核電荷

軌道近似では、電子は「核＋他電子の平均場」を感じるのでした。この平均場の効果を一言でまとめる便利な量が、**有効核電荷**（effective nuclear charge）Z_{eff} です。

考え方はこうです。外側の電子から核を見ると、内側にいる電子たちが核の正電荷を部分的に打ち消して見せます。これが **遮蔽**（shielding）です。その結果、外側の電子が実際に感じる引力は、裸の核電荷 Z ではなく、それより小さい

$$Z_{\mathrm{eff}} = Z - \sigma \tag{4.7}$$

に弱められます。ここで σ は他の電子による **遮蔽定数** です。Z_{eff} が求めたいもので、σ を見積もれば決まります。

ここで大事な注意があります。σ は「自分より内側の電子の数」そのものではありません。内殻電子は外殻電子を **完全には** 遮蔽しないからです。外側の電子の波動関数は、内側までしみ込む裾（浸透）をもっていて、その間は遮蔽されずに核の強い引力をじかに感じます。同じ殻の電子どうしも、互いをある程度しか遮蔽しません。この「隠すが、完全には隠さない」という事情を 図 4-15 に描きました。

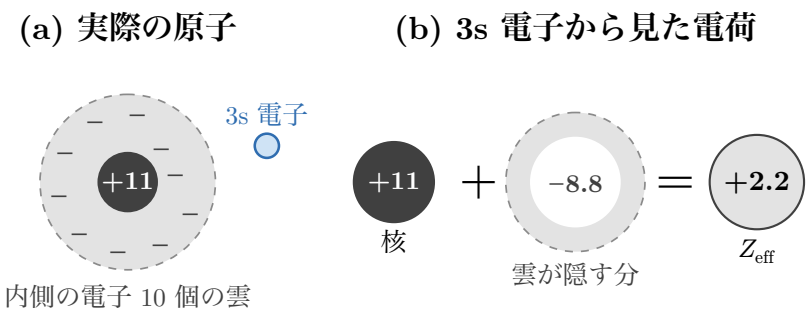


図 4-15　ナトリウムの 3s 電子（青）から見ると、核の +11 は内側の電子の雲（灰の地）に −8.8 だけ隠されて +2.2（有効核電荷）に見えます（雲の電荷は −10 ですが、3s 電子が雲の中にもしみ込むので、隠せるのは −8.8 だけです）。

よくある誤解

内殻電子は外殻電子を完全には遮蔽しません。ナトリウムの 3s 電子が感じる有効核電荷は、「核電荷 − 内側の電子の数」の $11 - 10 = 1$ ではなく、2.2 です（値は次の小見出しのスレーター則で求めます。図 4-15）。Z_{eff} は、遮蔽の効き方（スレーター則）で決まります。

スレーター則

この「完全ではない遮蔽」を数値で見積もる経験則が **スレーター則**（Slater's rules）です。対象の電子から見た遮蔽定数 σ を、他の電子の位置に応じて次のように足し上げます（s,p 電子を対象とする場合の要点）。殻ごとに数えて足す手順を、ナトリウムを例に 図 4-16 に図解します。

- 対象より **外側** の殻の電子：寄与 0（外の電子は内側を遮蔽しない）。
- **同じ殻** の他の電子：1 個につき 0.35（$1s$ 内どうしは 0.30）。
- **一つ内側** の殻（$n-1$）の電子：1 個につき 0.85。
- **二つ以上内側** の殻の電子：1 個につき 1.00（ほぼ完全に遮蔽）。

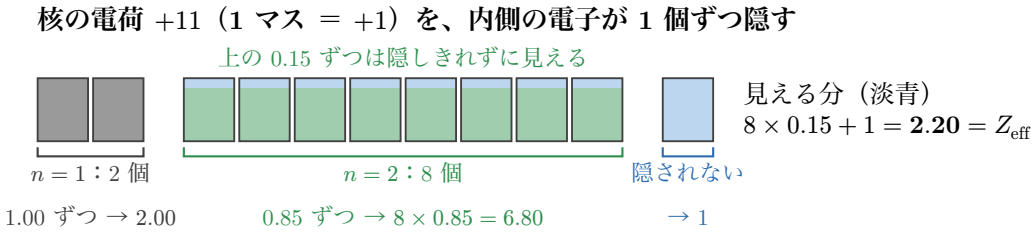


図 4-16　スレーター則の数え方を、ナトリウムの $3s$ 電子から見て、核の電荷 +11 が隠される分で描いたものです（図 4-15 が遮蔽の「物理」なら、こちらは「数え方」）。

内側ほど寄与が 1 に近く、同じ殻では 0.35 止まりという数値が、「内殻は強く、同殻は弱く遮蔽する」という物理を数字にしています。これで σ が出れば $Z_{\mathrm{eff}} = Z - \sigma$ が得られ、外側電子がどれだけ核に引かれているかが分かります。

ナトリウムの $3s$ 電子では、二つ内側の第 1 殻の 2 個が 1 個で 1.00、一つ内側の第 2 殻の 8 個が 1 個で 0.85 ずつ隠し（同じ第 3 殻にほかの電子はない）、$\sigma = 2 \times 1.00 + 8 \times 0.85 = 8.80$、$Z_{\mathrm{eff}} = 11 - 8.80 = 2.20$ です。図 4-16 のように、第 2 殻の 8 個が隠しきれない 0.15 ずつと、隠されない 1 を足した分が見えている、と読めます。裸の核電荷 11 に対して 2.2 程度まで弱められた引力しか感じないことが、ナトリウムの価電子がゆるく束縛され、イオン化エネルギーが小さく、原子半径が大きい理由です。同じ計算を塩素（$Z = 17$）で行うと $Z_{\mathrm{eff}} \approx 6.1$ となり、右へ行くほど Z_{eff} が大きくなるトレンドが数値でも確かめられます。

> **例題：炭素の 2p 電子が感じる有効核電荷**
>
> 炭素（$Z = 6$、配置 $1s^2 2s^2 2p^2$）の $2p$ 電子が感じる有効核電荷 Z_{eff} を、スレーター則で求めましょう。

まず、殻を決めます。s, p 電子が対象のときは殻を n で区切るので、$2s$ と $2p$ は同じ第 2 殻です。
次に、自分を除いて数えます。同じ第 2 殻には、$2s^2$ の 2 個と $2p$ のもう 1 個で 3 個（自分を入れた 4 個ではありません）、一つ内側の $1s$ には 2 個あります。重みをかけて足すと

$$\sigma = 3 \times 0.35 + 2 \times 0.85 = 1.05 + 1.70 = 2.75 \tag{4.8}$$

です。したがって $Z_{\mathrm{eff}} = 6 - 2.75 = 3.25$ で、価電子は裸の核電荷 6 の半分ほどの引力を感じています。

要点

外側の電子が実際に感じる引力は、遮蔽された **有効核電荷** $Z_{\mathrm{eff}} = Z - \sigma$ で決まります。遮蔽定数 σ はスレーター則で見積もり、内殻ほど強く（寄与 ≈ 1）、同殻は弱く（≈ 0.35）遮蔽します。

発展　スレーター則の数の出どころと限界　試験の範囲外

スレーター則の重みは、スレーターが 1930 年に、原子の大きさやイオン化エネルギーの実測に合うように決めた経験則です。理論から一つずつ導いた数ではありませんが、それぞれの値には理由があります。
外側の殻の電子が 0 なのは、球の形に広がった外側の電子の雲が、内側の電子を、どの向きからも同じだけ押す（反発する）からです。一様な球殻の内側では、殻からの力はつり合って 0 になります（殻の定理）。二つ以上内側の殻の電子が 1.00 なのは、核のずっと近くにいて、核を完全に隠すからです。一つ内側の殻が 0.85 と少し小さいのは、対象の電子がその殻の内側へ少し入り込むぶん、隠し方が完全でないからです。同じ殻の電子が 0.35 と小さいのは、対象の電子とほぼ同じ距離にいて、内側にいる時間が一部しかないからです。
限界もはっきりしています。スレーター則は $2s$ と $2p$（一般に同じ n の s と p）を同じ重みで数えますが、本章で見たとおり、s は核の近くまで浸透し、遮蔽のされ方が p と違います（図 4-8）。そのため数値は粗くなります。ハートリー・フォック法（6.3.2 節）で求めた軌道から計算した有効核電荷（クレメンティとライモンディ、1963 年）

では、リチウムの $2s$ が 1.28（スレーター則で 1.30）、ナトリウムの $3s$ が 2.51（2.20）です。本書では、スレーター則を傾向を見る目安として使います。

発展　$3d$ に電子が入ると、なぜ $3d$ が $4s$ より低くなるのか　試験の範囲外

前節の落とし穴（図 4-9）の理由を、スレーター則で数えます。d 電子が対象のときは分け方が変わり、自分より内側（[Ar] の 18 個）はすべて 1.00、同じ $3d$ の他の電子は 0.35、外側の $4s$ は 0 です。$4s$ 電子から見ると、$3s$・$3p$・$3d$ はどれも一つ内側の殻で 0.85 です。チタン（$[\mathrm{Ar}]3d^2 4s^2$）では、$3d$ の Z_{eff} が $22 - 18.35 = 3.65$、$4s$ が $22 - 18.85 = 3.15$ です（図 4-17 (a)）。

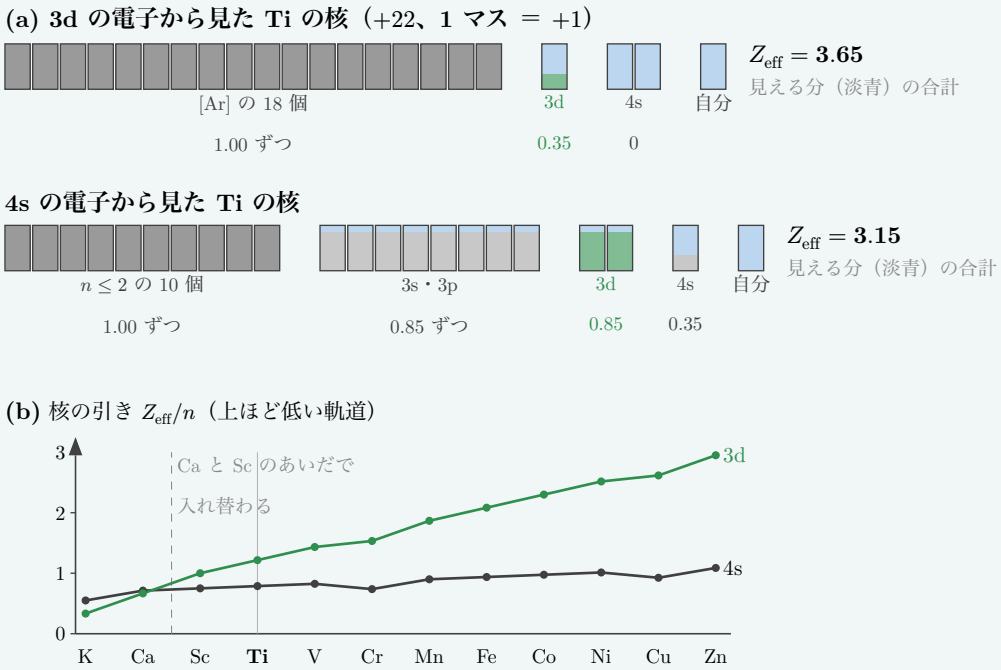


図 4-17　スレーター則で見た $3d$ と $4s$ です。(a) チタンの核が $3d$ と $4s$ の電子からどう見えるか（灰と緑が隠れる分、淡青が見える分）。(b) K〜Zn の Z_{eff}/n（上ほど低い軌道。K・Ca の $3d$ は 1 個入れたとしたときの値）。

元素を 1 つ進めると、核の電荷が 1 増え、$3d$ に電子が 1 個増えます。増えた $3d$ 電子は、$3d$ からは 0.35 しか隠さず、$4s$ からは 0.85 隠すので、Z_{eff} の増え方は $3d$ が +0.65、$4s$ が +0.15 です。根にあるのは、$3d$ の山が $4s$ の主な山より内側にあることです（図 4-8）。エネルギーの見積もり $-13.6\ \mathrm{eV} \times (Z_{\mathrm{eff}}/n)^2$ では Z_{eff}/n の大きいほうが低く、カルシウム（$3d$ が 0.67、$4s$ が 0.71）とスカンジウム（1.00 と 0.75）の

> あいだで入れ替わります（図 4-17 (b)）。ただし eV に直すと $3d$ は深く出すぎる（鉄で約 -59 eV）ので、使えるのは上下と増え方の差だけです。

4.4　周期律のトレンド（原子半径・イオン化エネルギー）

有効核電荷を手がかりにすると、周期表のトレンドをクーロン力の言葉で説明できます。鍵は、Z_{eff} が周期表のどちらへ動くかです。

周期に沿って（左 → 右）

同じ周期を右へ進むと（第 2・第 3 周期の s・p ブロックで）、電子は同じ殻に足されていきます。同殻の電子どうしの遮蔽は 0.35 と弱いので、原子番号が 1 増えるたびに核電荷 Z は 1 増えるのに遮蔽 σ は 0.35 ほどしか増えません。差し引き Z_{eff} は右へ行くほど大きくなります。すると価電子は強く引き込まれ、原子半径は小さくなります。この 0.65 刻みの増え方は、図 4-19 の下段で確かめられます。

族に沿って（上 → 下）

同じ族を下へ進むと、価電子はより外側の殻（大きい n）に入ります。主量子数 n が大きい軌道はそもそも核から遠く広がっているうえ、内側の殻が増えて遮蔽もよく効くため、価電子は核から遠ざかります。したがって原子半径は下へ行くほど大きくなります。



図 4-18　原子の大きさを共有結合半径に比例した円で描いたもので、周期を右へ進むと Z_{eff} が増えて縮み、族を下へ進むと価電子の n が増えて伸びます（Ne は推定値）。図の中の IE は、次の小見出しで扱うイオン化エネルギーです。

この二つの傾向は、水素原子の式（第 3 章）の核電荷 Z を有効核電荷 Z_{eff} に置き換えると、一本の関係式に畳めます。水素型の軌道の広がりは $n^2 a_0/Z$ でした（第 3 章の「a_0/Z に縮む」と「n が大きいほど広がる」を合わせた形で、ボーア模型の半径と同じ式です）から、価電子の広がりは

$$r_{\text{価電子}} \sim \frac{n^2}{Z_{\mathrm{eff}}}\, a_0 \tag{4.9}$$

と見積もれます（n は価電子の主量子数で、電子の数ではありません）。周期表を **右** へ進むと Z_{eff}（分母）が増えて縮み、**下** へ進むと n^2（分子）が効いて伸びます。下へ進むと Z_{eff} も少し増えます（リチウム 1.30、ナトリウム 2.20）が、n^2 の増え方（$4 \to 9$）のほうが大きいのです。イオン化エネルギー（次の小見出し）は、この半径の傾向と逆向きに動きます。エネルギーを同じように見積もる式は数値が当たりにくいので、節末の発展で試すだけにします。

イオン化エネルギー

気体の原子から電子を 1 個引き抜くのに要するエネルギーを **イオン化エネルギー**（ionization energy, IE）と呼びます。価電子が核に強く引かれているほど、引き抜くのは大変です。Z_{eff} が大きく半径が小さいほど IE は大きくなる、と予想できます。実際、周期表を右へ行くほど（Z_{eff} 増・半径減）IE は増え、下へ行くほど（半径増）IE は減ります。フッ素やネオンで IE が大きく、アルカリ金属で小さいのは、この一言で説明できます。アルカリ金属の中でも、IE はリチウム 5.39 eV、ナトリウム 5.14 eV、カリウム 4.34 eV と下ほど小さく、価電子を手放しやすくなります。アルカリ金属と水の反応が下の元素ほど激しいのは、この手放しやすさが一つの理由です。ただし、反応で出てくるエネルギーの総量は、リチウムでも小さくありません。小さなリチウムイオンが水分子を強く引きつけて安定になるためです。激しさの違いは、主に反応の速さの違いです。

電子親和力

逆に、気体の原子が電子を 1 個受け取るときに放出されるエネルギーを **電子親和力**（electron affinity, EA）と呼びます。Z_{eff} が大きく、加わる電子をまだ受け入れる空席がある元素（ハロゲンが典型です）ほど EA は大きくなります。塩素は電子を 1 個受け取ると閉殻（アルゴン構造）に達するので、電子を強く欲しがります。一方、希ガスのように閉殻をすでにもつ元素では次の電子は一つ上の殻に、ベリリウムや

マグネシウムのように s 副殻が閉じた元素では同じ n でもエネルギーの高い p 副殻に入らざるを得ず、受け取っても得をしないので EA はほぼゼロか負になります。IE が「電子を手放しにくさ」を、EA が「電子を受け取りたがり」を測るのに対し、この二つを一つにまとめて「結合の中で電子を引き寄せる強さ」を表したのが、次に見る電気陰性度です。

原子半径とイオン化エネルギーが、周期に沿って逆向きのトレンドを描く様子は、図 4-19 のように一望できます。半径が小さい元素ほどイオン化エネルギーが大きい、という反相関がはっきり見て取れます。

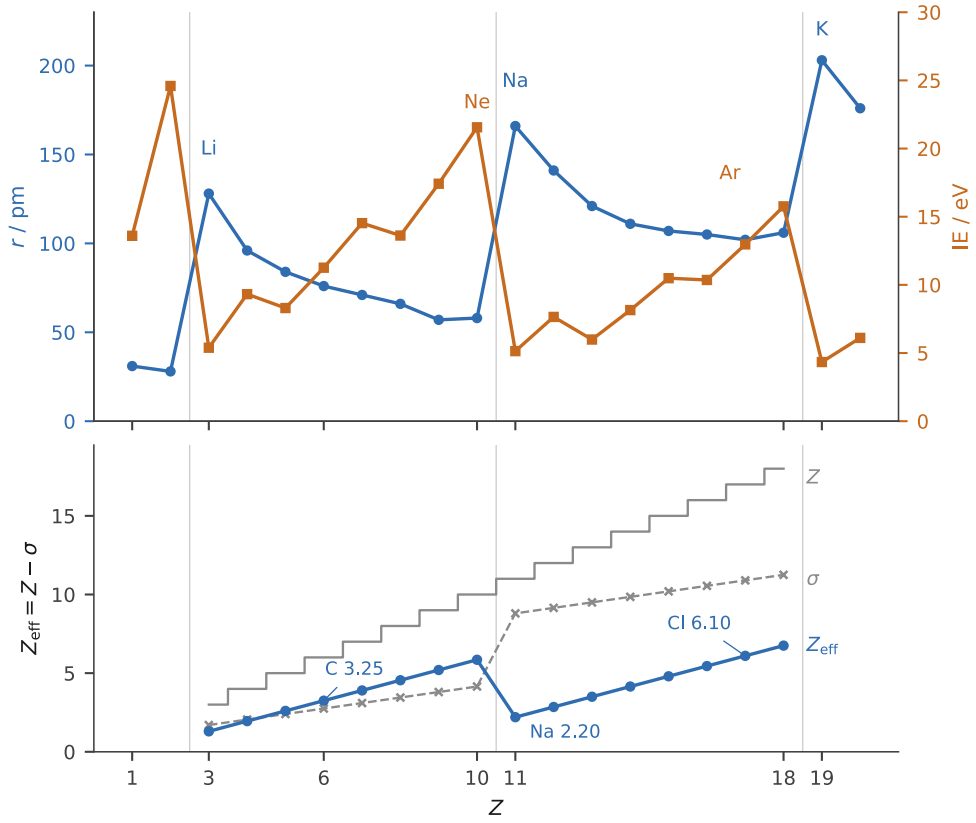


図 4-19　上段は原子番号 Z に対する原子半径（共有結合半径。He・Ne は推定値。青・左軸）と第一イオン化エネルギー（橙・右軸）です。半径はアルカリ金属で極大、イオン化エネルギーは希ガスで極大となり、両者が反相関することが読み取れます。下段はスレーター則で見積もった最外殻電子の有効核電荷 $Z_{\mathrm{eff}} = Z - \sigma$（Li〜Ar。実測値ではなくスレーター則の値）で、灰の階段が Z、灰の破線が σ です。同じ周期の中では Z が 1 増えるごとに σ は 0.35 しか増えないので Z_{eff} は 0.65 ずつ増え、周期が変わる（Ne → Na）と外殻だった電子が内殻に回って σ が跳ね、Z_{eff} が落ちます。上段の鋸歯の下に、この Z_{eff} の鋸歯があります。

発展　見積もりの式は、数値まで当たるか　試験の範囲外

半径の見積もりと同じように、エネルギーの式 $-13.6\ \mathrm{eV}\cdot Z^2/n^2$ の Z を Z_{eff} に置き換えると、イオン化エネルギーは $\mathrm{IE}\sim 13.6\ \mathrm{eV}\cdot Z_{\mathrm{eff}}^2/n^2$ と見積もれそうです。半径の式とあわせて、スレーター則の Z_{eff} を入れて確かめておきましょう。ナトリウムの $3s$ 価電子（$n=3$、$Z_{\mathrm{eff}}=2.2$。4.3 節で求めました）では、半径は $9/2.2\approx 4.1\,a_0\approx 2.2$ Å（実測の金属半径 1.9 Å）、リチウムの $2s$（$Z_{\mathrm{eff}}=1.3$）では $4/1.3\approx 3.1\,a_0\approx 1.6$ Å（実測 1.5 Å）で、半径は桁も向きもよく合います。

一方、IE はナトリウムで $13.6\times 2.2^2/9\approx 7.3$ eV（実測 5.1 eV）、リチウムで $13.6\times 1.3^2/4\approx 5.7$ eV（実測 5.4 eV）となり、リチウムとナトリウムの大小が逆に出ます。p ブロックではさらに外れ、ネオン（$Z_{\mathrm{eff}}=5.85$）では 116 eV（実測 21.6 eV）です。スレーター則は電子の広がりの目安としてつくられた粗い経験則で、遮蔽の重みも 0.35・0.85 と大まかな刻みです。リチウムとナトリウムの IE の差（0.25 eV）のような小さな差まで出すことはできず、同じ殻の電子どうしの反発も平均でしか入りません。IE の傾向は、式ではなく実測（図 4-19）で確かめましょう。

発展　第二イオン化エネルギーの飛び　試験の範囲外

電子をもう 1 個引き抜くのに要するエネルギーを **第二イオン化エネルギー** IE_2 と呼びます。多くの場合 IE_2 は IE_1 より大きいのですが、注目すべきは、その大きさが **どこで急に跳ね上がるか** です。ナトリウム（$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$）を考えましょう。最初の 1 個は緩く束縛された $3s$ 価電子で、IE_1 は小さい。ところが 2 個目は、電子で満杯になった第 2 殻（ネオンと同じ閉殻 $1s^2 2s^2 2p^6$）に手を付けることになります。閉殻の電子は Z_{eff} が格段に大きく深く束縛されているため、IE_2 は IE_1 の 9 倍以上に跳ね上がります。マグネシウム（$3s^2$）なら価電子が 2 個あるので、飛びは 3 個目（IE_3）で現れます。この「価電子を使い切って希ガス構造に達すると IE が急増する」という飛びは、閉殻がどれほど安定かをはっきり示しています（図 4-20）。ナトリウムが $+1$、マグネシウムが $+2$ のイオンになりやすいのも、同じ理由です。

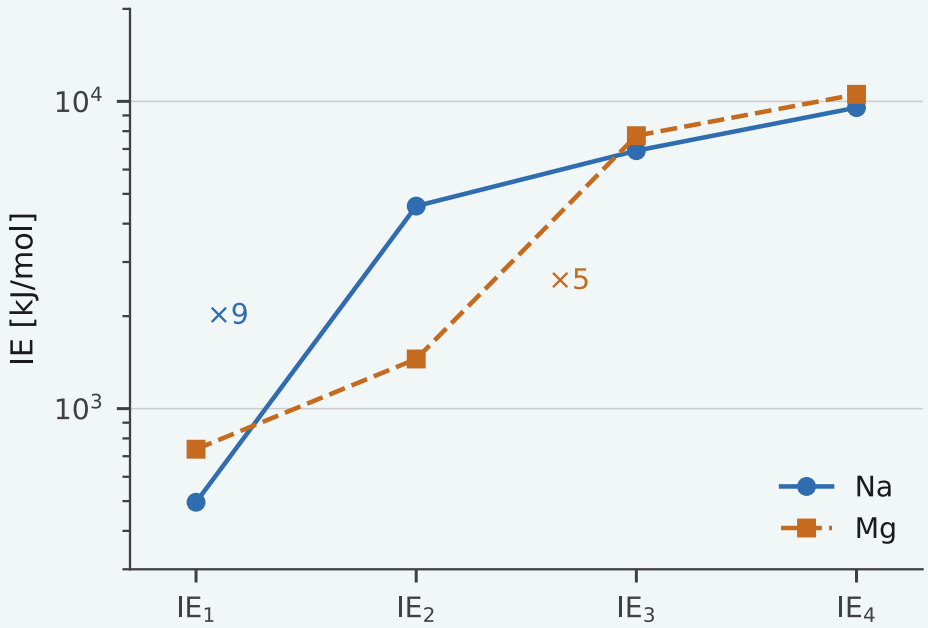


図 4-20　ナトリウム（青の実線）とマグネシウム（橙の破線）の逐次イオン化エネルギーです。横軸は何個目の電子を引き抜くか（IE_1 から IE_4）、縦軸はイオン化エネルギー（kJ/mol、対数目盛）です。ナトリウムは 2 個目、マグネシウムは 3 個目で閉殻のネオン構造に手を付けるため、その段で値がナトリウムは約 9 倍、マグネシウムは約 5 倍に跳ね上がります。飛びの位置が価電子の数を表しています。

4.4.1　実応用：電気陰性度と機能性材料

Z_{eff} のトレンドは、化学の現場でいちばん使う指標である **電気陰性度**（electronegativity）の下地でもあります。電気陰性度は、結合の中で原子が電子を引き寄せる強さの尺度で、Z_{eff} が大きく半径が小さい右上の元素（フッ素や酸素）ほど大きくなります。前節で見た二つの量を使うと、マリケン（Mulliken）の定義で

$$\text{電気陰性度} = \frac{1}{2}\left(\underbrace{\mathrm{IE}}_{\text{手放しにくさ}} + \underbrace{\mathrm{EA}}_{\text{受け取りたがり}} \right) \tag{4.10}$$

と、一行で書けます。電子を手放しにくく（IE 大）、かつ受け取りたがる（EA 大）原子ほど、結合の中で電子を自分の側へ引き寄せる、という意味です。フッ素（IE 17.4 eV、EA 3.4 eV）では 10.4 eV、ナトリウム（5.1 eV、0.5 eV）では 2.8 eV で、四倍近い開きがあります。化学でふつう使うポーリングの値（F が 4.0、Na が 0.9）は目盛りが違うだけで、順序と比はこの式が与えます。第 7 章では、この原子ごとの電子の引き寄せやすさの差が、CO や HF のような異核二原子分子の軌道係数の偏り（結

合の極性）を生むことを見ます。周期律のトレンドは、そのまま分子の性質を左右します。

材料設計でも同じ視点が効きます。たとえば半導体では、構成元素の電気陰性度差がバンドギャップの大小に効き、金属酸化物では酸素の強い電子求引性が触媒活性や導電性を左右します。第 II 部で扱う機能性 π 電子系（第 14 章）でも、分子に電子を押し込むドナーと引き抜くアクセプターを、この周期律のトレンドを手がかりに選び分けます。原子一つの Z_{eff} が、こうして材料の機能にまでつながっています。

もう少し具体的に見てみましょう。まず、半導体のバンドギャップは、大づかみには「価電子がどれだけ深く束縛されているか」で決まります。同族を下る（Si → Ge）と価電子が外側の殻に移って Z_{eff} の実効的な束縛が緩み、ギャップは狭くなります（Si の 1.1 eV に対し Ge は 0.7 eV）。化合物半導体では、二つの原子の電気陰性度差が大きいほど価電子帯が電気陰性度の高い側に偏り、ギャップが開く傾向があります。

次に、金属や半導体から電子を真空へ取り出すのに要するエネルギーを **仕事関数** と呼びます（第 1 章の光電効果に出てきた W と同じ量です）。これはいわば固体版のイオン化エネルギーで、Z_{eff} が大きく電子を強く束縛する元素ほど大きくなります。電子デバイスで電極材料を選ぶとき、この仕事関数の大小が接合のエネルギー整合を左右します。

さらに触媒でも、金属表面が反応分子を吸着する強さは、表面原子がどれだけ電子を出し入れできるか、つまり有効核電荷と電気陰性度で決まります。周期表で触媒活性が特定の位置（遷移金属の中ほど）に集中するのは、この電子の受け渡しやすさが「強すぎず弱すぎず」の元素がそこに並ぶからです。原子の Z_{eff} が、こうしてデバイスや触媒の設計指針にまでつながっています。

まとめ

軌道近似 → パウリの原理 → 遮蔽・有効核電荷、という流れが本章の芯です。多電子系は電子間反発を平均場に均して 1 電子軌道の積で近似し（軌道近似・独立電子近似）、スピンとパウリの排他原理が各軌道の定員（上下 2 個）を決めて電子配置を組み立てます。外側の電子が感じる引力は有効核電荷 $Z_{\mathrm{eff}} = Z - \sigma$ で表され、遮蔽定数 σ はスレーター則で見積もれます。Z_{eff} は周期表を右へ行くほど増え、下へ行くほど

価電子が遠ざかります。ここから、原子半径・イオン化エネルギー・電気陰性度のトレンドがクーロン力として説明でき、次章以降の化学結合と材料設計へつながります。

章末問題

概念確認

1. 独立電子近似では、電子間反発をどのように扱いますか。「平均場」という言葉を使って一言で説明してください。
2. パウリの排他原理を、4 つの量子数 (n, l, m, m_s) を用いて述べてください。また、この原理がなければ周期表がどうなってしまうかを説明してください。
3.「有効核電荷は核電荷から電子の総数を引いたものだ」という主張は、なぜ正しくないのですか。遮蔽が完全でないことに触れて答えてください。

図示

1. 窒素原子（電子 7 個）の電子配置 $1s^2 2s^2 2p^3$ を、軌道の準位図に上下の矢印で描き入れてください。$2p$ 電子の入り方に、フントの規則がどう効くかを示してください。
2. 第 2 周期（Li → Ne）について、原子半径とイオン化エネルギーの大まかなトレンドをそれぞれ折れ線で描き、両者が逆向きになることを図で示してください。
3. ルビーの赤い色は、酸化アルミニウムの結晶に少し混ざったクロムのイオン Cr^{3+} によるものです（第 3 章 の実応用）。Cr^{3+}（Cr は $Z = 24$）の電子配置を [Ar] の外側だけ書き、$3d$ の 5 つの軌道への入り方を上下の矢印で描いて、不対電子の数を答えてください。中性のクロムが構成原理の素直な予想からずれること（本章の例題）に注意してください。

数理演習

1. 酸素（$Z = 8$、$1s^2 2s^2 2p^4$）の $2p$ 電子が感じる有効核電荷 Z_{eff} を、スレーター則で計算してください（例題にならって）。
2. マグネシウム（$Z = 12$、$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$）の $3s$ 電子について Z_{eff} を求め、ナトリウム（$Z_{\mathrm{eff}} \approx 2.2$）と比べてどちらが大きいか、理由とともに答えてください。
3. フッ素（$Z = 9$）の $2p$ 電子の Z_{eff} を求め、同じ第 2 周期の炭素（$Z_{\mathrm{eff}} = 3.25$）と比較して、周期を右へ進むと Z_{eff} がどう変わるかを数値で確かめてください。

4. 酸化物イオン O^{2-}（O は $Z=8$、O^{2-} は $1s^2 2s^2 2p^6$）の $2p$ 電子が感じる有効核電荷 Z_{eff} を、スレーター則で求めてください。数理演習 1 の中性の酸素と比べて Z_{eff} が下がる向きを確かめ、$r_{\text{価電子}} \sim n^2/Z_{\text{eff}}\,a_0$ で半径が何倍になるかを見積もってください。実測の差（O^{2-} のイオン半径 約 140 pm は O 原子の共有結合半径 66 pm の約 2 倍）との違いの理由も一言で述べてください。

応用・説明

1. 同じ周期を左から右へ進むと原子半径が小さくなる理由を、Z_{eff} と遮蔽の言葉で説明してください。
2. アルカリ金属（Li, Na, K）のイオン化エネルギーが小さく、下へ行くほどさらに小さくなる理由を、有効核電荷と主量子数 n に触れて説明してください。
3. 電気陰性度が周期表の右上（フッ素・酸素）で大きくなることを、Z_{eff} のトレンドから説明してください。これが第 7 章 の異核二原子分子（CO・HF）の結合の極性にどうつながるかも、一言添えてください。
4. （発展）ナトリウムの第二イオン化エネルギー IE_2 が、第一イオン化エネルギー IE_1 の 9 倍以上も大きくなる理由を、電子配置と閉殻の安定性に触れて説明してください。マグネシウムでは、この飛びが何個目のイオン化で現れますか。
5. モリブデン（$Z=42$）は周期表でクロムの真下、銀（$Z=47$）は銅の真下にあります。それぞれについて、構成原理の素直な予想の電子配置と、実際の電子配置を [Kr]（36 電子の閉殻）の外側だけ書いてください。実際の配置が予想からずれる理由を、例題のクロム・銅と比べながら、半閉殻・閉殻の安定性の言葉で説明してください。

5

第 5 章

化学結合と LCAO 近似

二つの水素原子を近づけると、なぜくっついて水素分子になるのでしょうか。学校では「電子を共有するから」と習います。では、電子を共有すると、いったい何が得をするのでしょうか。素朴に考えると、二つの正の原子核を近づければ反発するはずですし、電子はもともと自分の原子核に引きつけられて安定にいます。それでも二原子は自発的に結合し、$\mathrm{H_2}$ をばらばらにするには分子 1 個あたり約 4.5 eV ものエネルギーが要ります。この安定化はどこから来るのか。それが本章の問いです。

答えは、意外にも **運動エネルギー** にあります。電子を一つの原子に閉じ込めておくより、二つの原子にまたがって「広がって」動けるようにしたほうが、電子の運動エネルギーが下がるのです。前章までに学んだ「閉じ込めると運動エネルギーが上がる」（第 2 章）の裏返しで、「閉じ込めをゆるめると下がる」。この非局在化が結合の駆動力です。本章ではその物理を押さえたうえで、原子軌道を足し合わせて分子軌道をつくる **LCAO 近似** を導入し、そこに現れる三つの積分、すなわち重なり積分 S・クーロン積分 α・共鳴積分 β の意味を読み解きます。これは第 I 部の段階③、変分法（第 6 章）へ進むための基礎です。

この章のねらい

「なぜ結合ができるのか」を、運動エネルギーの低下（非局在化）から理解し、LCAO 近似と各積分の物理的意味を掴みます。原子軌道 χ を線形結合して分子軌道 $\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ をつくる考え方を身につけ、係数 c_A, c_B を決める原理が次章の変分法であることを見通します。
この章を終えると、次のことができるようになります。

- **結合の駆動力**：結合が非局在化による運動エネルギーの低下で生じることを、静電引力の描像と区別して説明できる（章末問題 概念 1）

- **LCAO の三つの積分**：S, α, β の意味と符号を述べ、N 個の AO から N 本の MO ができることを説明できる（章末問題 概念 2・3）
- **結合性・反結合性軌道**：$\psi_{\pm}$ の位相と節、核間の電子密度を描き分けられる（章末問題 概念 4、図示 1〜3）
- **二準位の分裂**：$E_{\pm}$ を $S = 0$ と $S \neq 0$ で計算し、分裂の非対称を比べられる（章末問題 数理 3・4）

5.1　結合の駆動力＝運動エネルギーの低下（非局在化）

まず、素朴な「静電引力で結合する」という描像がどこまで正しいかを吟味しましょう。二つの水素原子が近づくと、一方の電子はもう一方の原子核からも引力を受けます。このとき、おもに変わるエネルギーは、図 5-1 (a) の四つです。① と ③ は損、② は得で、④ の運動エネルギーがどちらへ動くかが、この節の問いです。

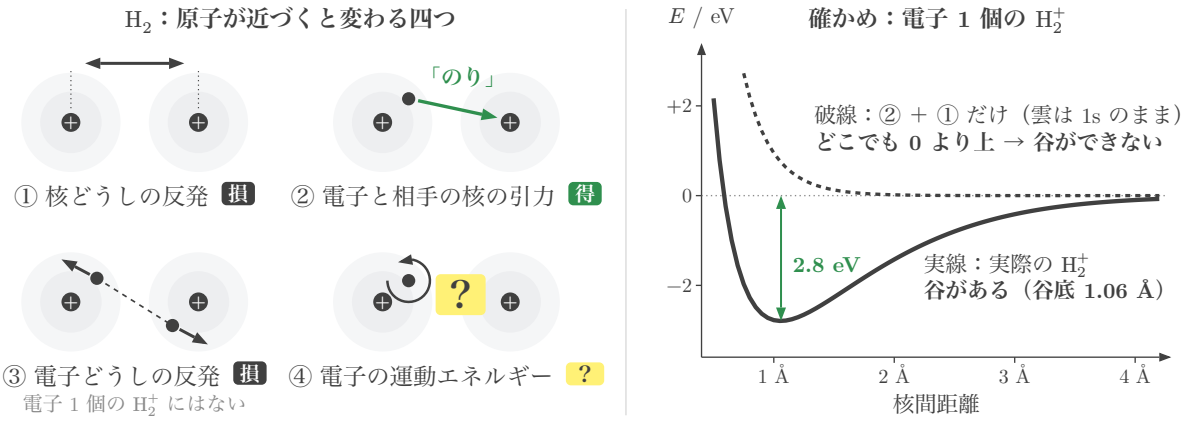


図 5-1　(a) 二つの水素原子が近づくと変わる四つのエネルギーです。① 核どうしの反発と ③ 電子どうしの反発は損、② 電子と相手の核の引力は得で、④ 電子の運動エネルギーの向きをこの節で調べます（③ は電子 1 個の H_2^+ にはありません）。(b) 確かめ：H_2^+ のエネルギーを核間距離に対して描いたものです（原子 H と H^+ がばらばらのときを 0）。破線は、電子の雲を原子 A の $1s$ のまま変えずに ② と ① だけを足したもので、どの距離でも 0 より上にあり、谷ができません。実線は実際の H_2^+（精密な計算）で、深さ 2.8 eV・谷底 1.06 Å の谷をもちます。

② の引力はたしかに安定化に寄与しますが、それだけで結合を説明できるでしょうか。数で確かめてみましょう。電子 1 個の H_2^+ で、電子の分布を原子 A の $1s$ のまま変えずに、電子が核 B から新しく受ける引力（②）と、核どうしの反発（①）だけ

を足すと、どの核間距離でも反発がわずかに勝ち、エネルギーの谷はできません（長さは a_0、エネルギーは 27.2 eV を単位にすると、両者の和は $(1+1/R)e^{-2R}$ で、どの R でも正です）。実際の H_2^+ は深さ約 2.8 eV、核間距離 1.06 Å の谷をもちます（図 5-1 (b)）。静電引力「だけ」では、結合の物理は語りきれないのです。

そこで **運動エネルギー** に目を向けます。電子が一つの原子核のまわりだけに束縛されている状態は、いわば狭い箱に閉じ込められた状態です。第 2 章 で見たように、閉じ込めが強いほど、つまり空間の広がり L が小さいほど、運動エネルギーは $T \propto 1/L^2$ のように大きくなります。たとえば箱の最低エネルギー $E_1 = \pi^2\hbar^2/(2mL^2)$ で箱の長さを 2 倍にすれば、運動エネルギーは 4 分の 1 になります。ところが電子が両方の原子にまたがって広がれるようになると、電子が使える空間 L が実効的に広がります。すると運動エネルギーが下がります。これが **非局在化**（delocalization）による安定化の中身です（図 5-2）。

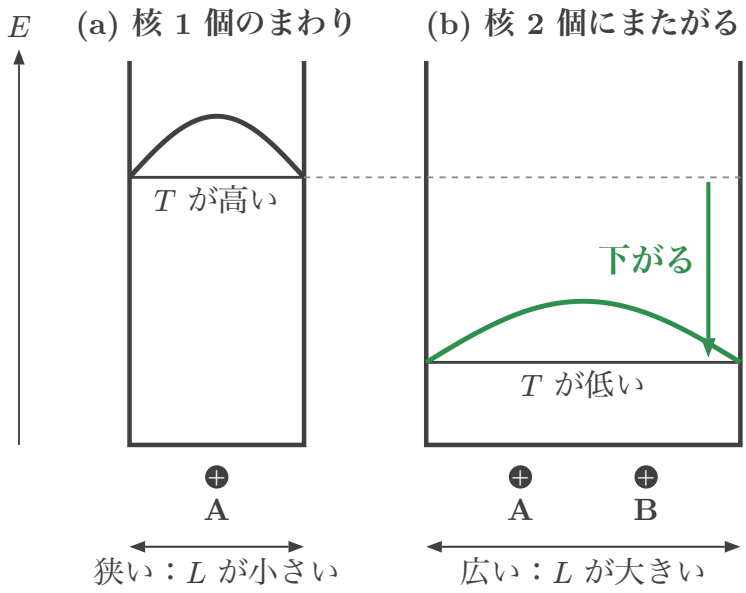


図 5-2　閉じ込めをゆるめると運動エネルギーが下がるようすを、箱の模型で描いたものです。(a) 一つの核のまわりの電子は狭い箱、(b) 二つの核にまたがる電子は広い箱にあたります。同じ縦の目盛りで、箱の基底状態の波と準位（すべて運動エネルギー、$T \propto 1/L^2$）を描きました。箱が広いほど波はゆるやかで、準位は低くなります（箱の幅の比は 1.8 で描いています）。

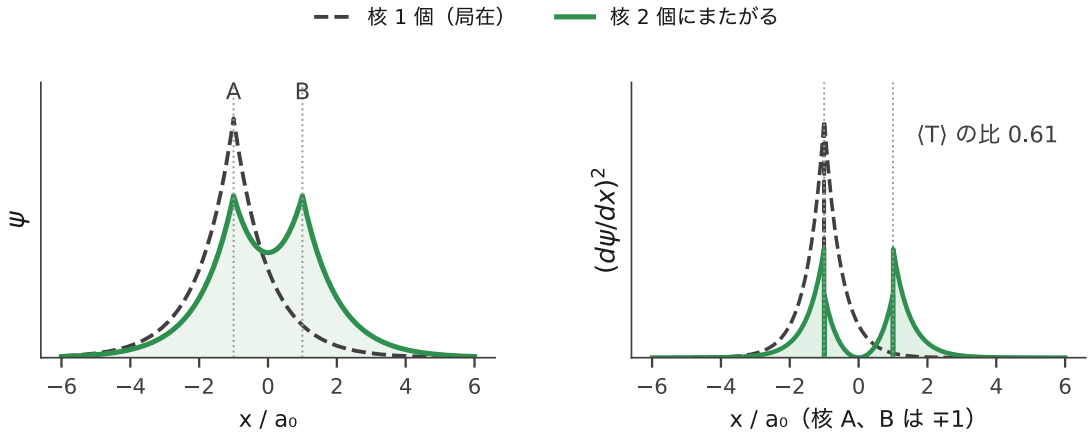


図 5-3　一次元の模型（$e^{-|x|}$ 型の波）で、一つの核に局在した波（墨の破線）と、同じ $1s$ を二つ足して規格化した、両核にまたがる波（緑の実線、核間距離 $R = 2a_0$）です。左は波動関数 ψ、右は傾きの 2 乗 $(\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x)^2$ で、右の面積が $\langle T\rangle$ に比例します。またがる波では、核のあいだで A の下り坂と B の上り坂が打ち消し合って傾きがゆるみ、$\langle T\rangle$ は局在した波の 0.61 倍になります（$R = 4a_0$ で 0.87 倍、$8a_0$ で 0.99 倍）。どちらも 2 乗の積分は 1 です。

求めたいもの は、結合が形成される「過程」で何が得をしているかです。**物理的な仮定** は、電子の波動関数が二つの原子にまたがると、波が空間的にゆるやかになる（傾きが小さくなる）ということです。1.3 節で見たように、運動エネルギーは波の細かさで決まりました。$\psi = \sin(kx)$ なら、細かい波ほど k^2 が大きく、運動エネルギー $\hbar^2k^2/(2m)$ も大きいのでした。これを一般の形の波に広げると、一次元では運動エネルギーの平均値（**期待値** と呼び、$\langle T\rangle$ と書きます。次章 6.1 節で正式に定義します）は

$$\langle T\rangle \propto \int \left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)^2 \mathrm{d}x \tag{5.1}$$

と、波の **傾きの二乗** を空間全体で足し合わせたものに比例します。$\psi = \sin(kx)$ で確かめると、傾きは $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x = k\cos(kx)$ で、その二乗を足し合わせたものは k^2 に比例しますから、1.3 節の「細かい波ほど運動エネルギーが大きい」と同じことを言っています（なぜ傾きの二乗になるのか、三次元ではどう書くのかは、節末の発展で見ます）。この式の読み方は一つです。波動関数がゆるやかに広がるほど、運動エネルギーは小さい（図 5-4）。電子が二原子にまたがって広がれば、二つの核のあいだで波がつながって傾き $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x$ がゆるみ、$\langle T\rangle$ が下がります（図 5-3）。

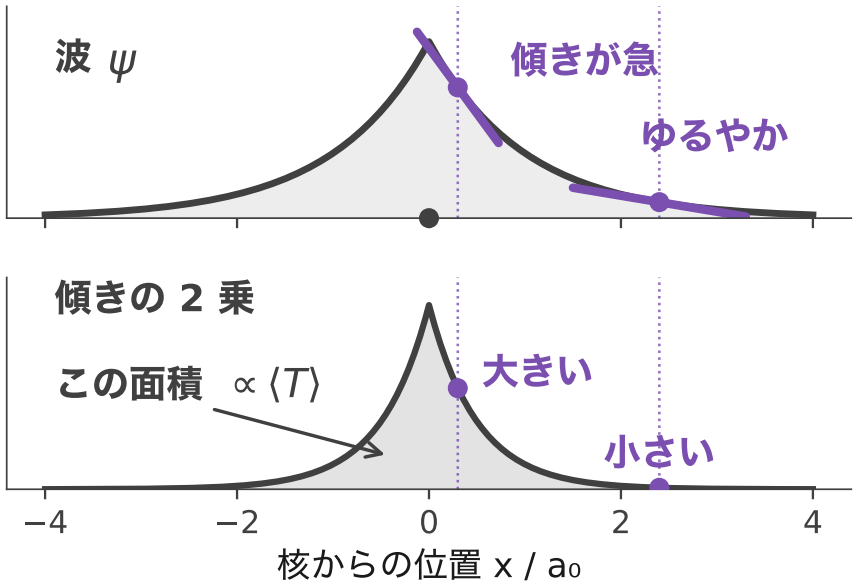


図 5-4　一つの核のまわりの波（一次元の模型 $e^{-|x|}$、第 3 章の $1s$ を核を通る直線で切った形）と、その傾きの二乗です。上の段の紫の線は接線で、核の近くでは傾きが急、遠くではゆるやかです。紫の点線でつないだ下の段では、傾きの二乗が急な所で大きく、ゆるやかな所で小さくなっています。下の段の面積が $\langle T \rangle$ に比例します。

では、静電引力は何をしているのでしょうか。H_2^+ で、谷ができるまでを段階に分けて見ると、二つの役割が分かれて見えます（図 5-5）。電子の雲を原子 A の $1s$ のままにした段階（①）では、谷はできませんでした。同じ $1s$ の形のまま、電子が両核にまたがるのを許す（②、非局在化）だけで、深さ 1.8 eV の谷ができます。このとき谷底で、運動エネルギーは 3.2 eV 下がり、ポテンシャルエネルギーはむしろ 1.4 eV 上がっています。結合のきっかけは、たしかに運動エネルギーの低下です。さらに、$1s$ の縮み具合 ζ（波動関数 $e^{-\zeta r}$ の ζ）も選び直せるようにすると（③）、またがって運動エネルギーに余裕ができたぶん、波は縮んで核に寄り（$\zeta = 1.24$）、谷は 2.4 eV に深くなります。縮むと運動エネルギーは上がりますが、核の引力でポテンシャルエネルギーが大きく下がるからです。谷を深くするのは、ここで働く静電引力です。精密な計算（④）では、深さは 2.8 eV です。

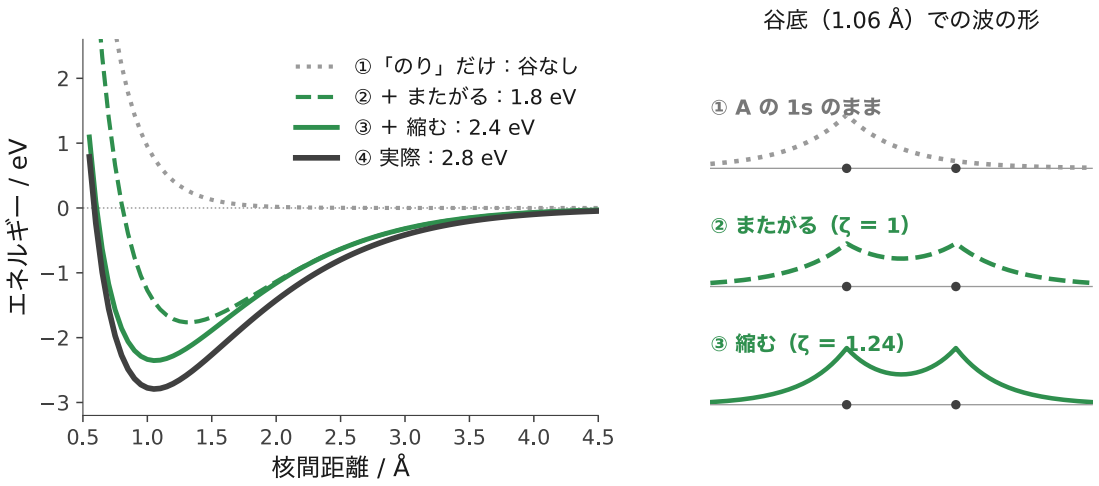


図 5-5　H_2^+ の結合の谷を、段階に分けて積み上げたものです（原子 H と H^+ がばらばらのときを 0）。左：① 電子の雲を原子 A の $1s$ のまま、相手の核の引力と核どうしの反発だけを足したもの（灰の点線、谷なし）、② 同じ $1s$ を両核に足して、電子が両核にまたがるのを許したもの（緑の破線、LCAO で形はそのまま）、③ さらに $1s$ の縮み具合 ζ を核間距離ごとに選び直したもの（緑の実線）、④ 精密な計算（墨）。右：谷底近く（1.06 Å）での、核間軸に沿った波の形です。② で運動エネルギーが下がって谷ができ、③ で波が縮んで核に寄り、引力で谷が深くなります。

まとめると、結合のきっかけは非局在化による運動エネルギーの低下で、谷を深くするのは、またがった波が縮んで核に寄るときの静電引力です。どちらか一方では、実際の谷になりません。直感的な「電子のりで二原子を貼りつける」というイメージは、引力が働いている点では正しいのですが、電子の雲がそのままでは谷ができない点を見落としています。谷底でのエネルギーの内訳（運動エネルギーはむしろ増える）は、次の 5.2 節で見ます。

一方、近づきすぎると、こんどは核どうしの反発が勝ってエネルギーが上がります。下がる向きと上がる向きのあいだに、図 2-18（調和振動子の節）の谷ができ、谷底が結合距離（第 2 章の r_e、本章の R_e）、深さ D_e が結合の強さの目安です。

よくある誤解

結合の駆動力は「静電引力だけ」ではありません。電子の雲がそのままでは、相手の核の引力を足しても谷はできず（図 5-1 (b)）、結合のきっかけは電子の非局在化による運動エネルギーの低下です。「電子が両核のあいだに濃く集まって核どうしを静電的にのり付けする」という描像は、引力が働いている点では正しい

のですが、順番を取り違えています。引力が谷を深くするのは、またがった波が縮んで核に寄るときです（図 5-5）。

発展　運動エネルギーが傾きの二乗になる理由と、三次元の式　試験の範囲外

本文の $\langle T\rangle \propto \int (\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x)^2\,\mathrm{d}x$ は、運動エネルギーの期待値の式から一段で出せます。期待値は次章 6.1 節で正式に定義しますが（付録 A.3）、先取りすると、一次元の運動エネルギーの期待値は、運動エネルギーの演算子 $-(\hbar^2/2m)\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$ を ψ ではさんだ

$$\langle T\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\int \psi\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\,\mathrm{d}x \tag{5.2}$$

です（ψ は実数で、規格化してあるとします）。二回微分を含むこの形を、部分積分 $\int fg'\,\mathrm{d}x = [fg] - \int f'g\,\mathrm{d}x$ で一回微分の形に直します。$f=\psi$、$g=\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x$ とおくと、ψ は遠く（箱なら壁）で 0 になるので、端の項 $[\psi\,\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x]$ は消え、

$$\langle T\rangle = \frac{\hbar^2}{2m}\int \left(\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\right)^2\mathrm{d}x \tag{5.3}$$

が得られます。本文の比例関係の係数は $\hbar^2/(2m)$ だったわけです。右辺は傾きの二乗を足したものなので、負になることはありません。運動エネルギーがつねに 0 以上であることも、この形から読めます。箱の $\psi=\sqrt{2/L}\sin(kx)$ を入れると、傾きの二乗の積分は k^2 になり、$\langle T\rangle=\hbar^2k^2/(2m)$ と 1.3 節の結果に戻ります。

二つの形は、積分する中身の形が違っても、面積（積分の値）は同じです（図 5-6）。曲がりの形の中身 $-\psi\psi''$ は波の山で大きく、傾きの形の中身 $(\psi')^2$ は波が急に変わる所で大きくなりますが、足し合わせると同じ値になります。傾きの形が便利なのは、核の真上で尖る波（一次元の模型 $e^{-|x|}$）です。なめらかな所では $\psi''=\psi$ なので、曲がりの形の中身 $-\psi^2$ は負で、足すと -1 になります。ところが尖りの 1 点で傾きが $+1$ から -1 へ跳ぶので、曲がりはその 1 点に $+2$ 集まり、合計が 1 になります。尖りを数え落とすと運動エネルギーが負になってしまうので、どこでも 0 以上の傾きの形のほうが安全に数えられます。

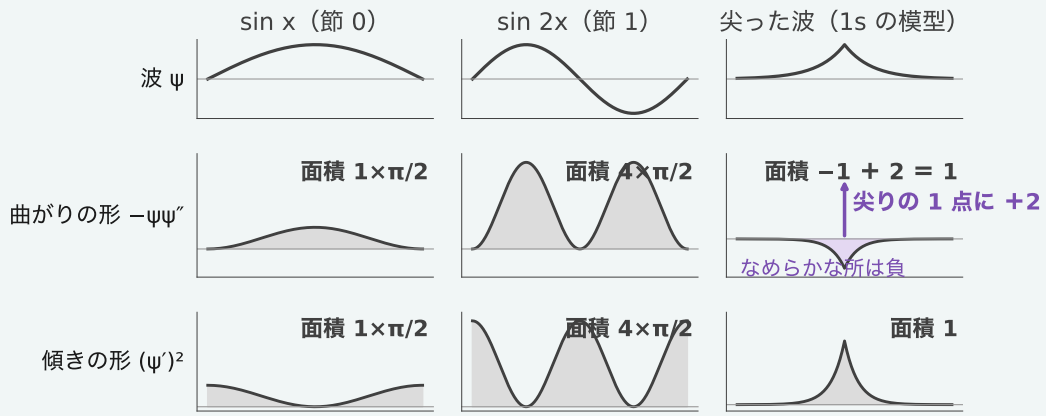


図 5-6　運動エネルギーの二つの形の中身を、三つの波で比べたものです。上から波 ψ、曲がりの形の中身 $-\psi\psi''$、傾きの形の中身 $(\psi')^2$ です。$\sin x$ と $\sin 2x$（区間 0〜π）では、中身の形は違っても面積はどちらも $n^2\pi/2$ で、$\sin 2x$ は $\sin x$ の 4 倍です（縦の目盛りは 2 列で共通）。尖った波（右の列、目盛りは別）では、曲がりの形はなめらかな所で負（紫の塗り、面積 -1）で、尖りの 1 点に $+2$ が集まり（矢印）、合計 1 が傾きの形の面積と一致します。

三次元では、傾き $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x$ が勾配 $\nabla\psi$（付録 A.3）に、積分が空間全体の体積積分に置き換わり、

$$\langle T\rangle = \frac{\hbar^2}{2m}\int |\nabla\psi|^2 \,\mathrm{d}\tau \tag{5.4}$$

となります。読み方は一次元と同じで、どの向きにも波がゆるやかに広がるほど、運動エネルギーは小さくなります。

5.2　ビリアル定理 $2\langle T\rangle = -\langle V\rangle$ と平衡状態のエネルギー分配（発展）

この節は発展です。前節の「運動エネルギーの低下が駆動力」という結論を、結合が完成した平衡状態のエネルギー配分と突き合わせて整理します。初読では飛ばして 5.3 節の LCAO へ進んでもかまいません。

前節の「結合の過程で運動エネルギーが下がる」には、一つ注意が要ります。結合が完成した **平衡状態** だけを切り取ると、運動エネルギーは分離した原子よりむしろ増えているのです。矛盾ではありません。見ている段階が違うだけです。それを整理

するのに使うのが **ビリアル定理**（virial theorem）です。この節は結果と読み方を押さえれば十分で、次節の LCAO へ進むうえで式を使い込む必要はありません。

求めたいもの は、平衡状態での運動エネルギー $\langle T\rangle$・ポテンシャルエネルギー $\langle V\rangle$・全エネルギー E の関係です。**物理的な仮定** は、働く力がクーロン力（ポテンシャル $\propto 1/r$）だけで、系が定常状態にあり、しかも原子核の配置がエネルギーの谷底（平衡）にあることです。核を動かしている途中の配置では、この後の単純な形は成り立ちません（図 5-7 で $\langle T\rangle$ が途中でいったん下がるのはそのためです）。平衡では

$$2\langle T\rangle = -\langle V\rangle \tag{5.5}$$

が厳密に成り立ちます（導出にはポテンシャルの $1/r$ 依存性を使います。本書では結果だけを用います）。**式変形** は一行です。$E = \langle T\rangle + \langle V\rangle$ に $\langle V\rangle = -2\langle T\rangle$ を入れると

$$E = -\langle T\rangle, \quad \langle V\rangle = 2E \tag{5.6}$$

となり、平衡では $E : \langle T\rangle : \langle V\rangle = 1 : (-1) : 2$ の比に固定されます。

結果の解釈。この関係は分離した原子にもそれぞれ成り立つので、結合前後の差をとると $\Delta\langle T\rangle = -\Delta E$、$\Delta\langle V\rangle = 2\Delta E$ です。H_2 では、平衡の核間距離で電子のエネルギーが分離した原子より $\Delta E = -4.75$ eV 下がっています（結合の谷の深さ D_e です。H_2 をばらばらにするのに要る 4.5 eV は、ここから零点振動の分を引いた値です。第 2 章 の調和振動子）。すると運動エネルギーは 4.75 eV **増え**、ポテンシャルエネルギーが 9.5 eV 下がって全体を支えています。前節と食い違って見えるのは、前節が「原子が近づく途中」、ここが「平衡に落ち着いた後」を見ているからです。原子が近づく途中では、電子が両核にまたがって広がり、運動エネルギーが下がります。ところが電子が核間に集まるにつれて、各原子のまわりで軌道が収縮し、閉じ込めがかえって強まって運動エネルギーは増加へ転じます。非局在化で得た分と、収縮で戻る分を分けて考えれば、矛盾はありません。精密に計算できる H_2^+ で、この順番を確かめたのが 図 5-7 です。近づき始めに先に動くのは $\langle T\rangle$ で、$\langle V\rangle$ が大きく下がるのは、軌道が縮んで核に寄った結果です。

> **要点**
>
> クーロン系のビリアル定理：

$$2\langle T\rangle = -\langle V\rangle \quad \Rightarrow \quad E = -\langle T\rangle = \frac{1}{2}\langle V\rangle \tag{5.7}$$

平衡状態では $E : \langle T\rangle : \langle V\rangle = 1 : (-1) : 2$ です。分離した原子にも成り立つので、結合で ΔE だけ下がるとき、運動エネルギーは $\Delta\langle T\rangle = -\Delta E$ だけむしろ増えます。「過程」の非局在化と「平衡」の配分は別の話です。

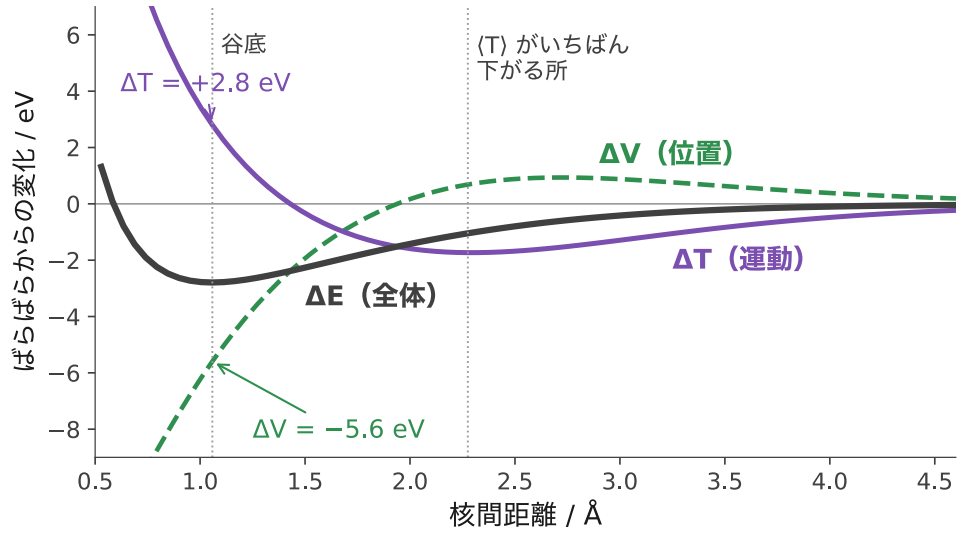


図 5-7　H_2^+（電子 1 個）の核間距離に対する、全エネルギー E（墨の太線）・運動エネルギー $\langle T\rangle$（紫の実線）・ポテンシャルエネルギー $\langle V\rangle$（緑の破線）の変化です（原子 H と H^+ がばらばらのときを 0）。$E(R)$ を精密に計算し、二原子分子のビリアル定理 $2\langle T\rangle + \langle V\rangle = -R\,\mathrm{d}E/\mathrm{d}R$ から $\langle T\rangle$ と $\langle V\rangle$ を出しました。遠くから近づく途中では $\langle T\rangle$ が先に下がり（2.3 Å あたりでいちばん低く、−1.7 eV）、$\langle V\rangle$ はむしろ少し上がります。谷底（1.06 Å）では $\Delta\langle T\rangle = +2.8\ \mathrm{eV} = -\Delta E$、$\Delta\langle V\rangle = -5.6\ \mathrm{eV} = 2\Delta E$ です。

5.3　LCAO 近似の考え方：AO を足し合わせて MO を作る

結合の物理がつかめたところで、それを **計算できる形** にしましょう。分子の中で電子が広がる範囲を表す軌道を **分子軌道**（molecular orbital, MO）と呼びます。厳密な MO を最初から解くのは難しいので、私たちがすでによく知っている **原子軌道**（atomic orbital, AO, 第 3 章）を部品にして組み立てます。

その中心的なアイデアが **LCAO 近似**（原子軌道の線形結合、linear combination of atomic orbitals, LCAO）です。考え方はきわめて素直です。電子が原子 A の近くにいるときは A の原子軌道 χ_A に、原子 B の近くにいるときは B の原子軌道 χ_B に

似ているはずだから、分子軌道はこの二つの重ね合わせで近似できるだろう、というものです。

定義：LCAO 近似（線形結合による分子軌道）

分子軌道 ψ を、構成原子の原子軌道 $\chi_A, \chi_B, \ldots$ の線形結合

$$\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B + \cdots \tag{5.8}$$

で近似する方法です。係数 $c_A, c_B, \ldots$ が各原子軌道の寄与の重み（と符号）を表します。

第 3 章では原子軌道を ψ_{1s} などと書きましたが、第 4 章からと同じく、原子軌道は χ、分子軌道は ψ と書き分けます。いちばん簡単な二原子（H_2^+ や H_2）では、各原子から $1s$ 軌道を一つずつ持ち寄って

$$\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B \tag{5.9}$$

とします。部品の χ_A, χ_B は同じでも、係数を変えると ψ の形（試しに置く関数の形）はいくらでも変わります（図 5-8）。

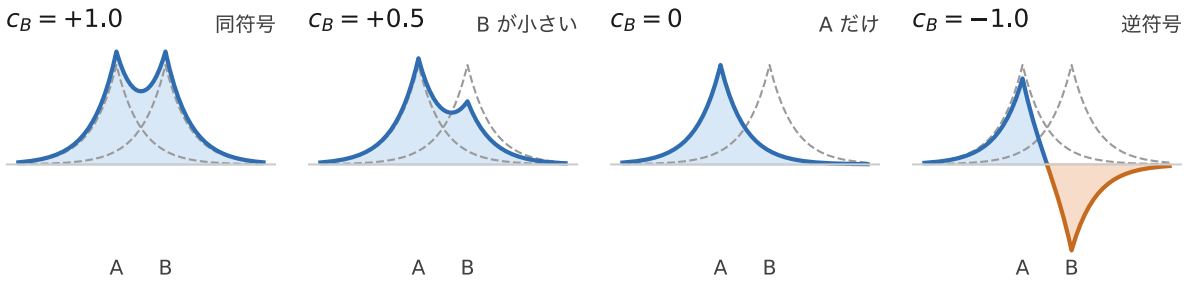


図 5-8　同じ二つの $1s$ 軌道 χ_A, χ_B（灰の破線）を、係数 c_B を変えて $\psi = \chi_A + c_B \chi_B$ と足した形です。$c_B = 1$ では両核にまたがり、0.5 では A に偏り、0 では A の原子軌道のまま、-1 では核間に節ができます（正＝青、負＝橙）。

ここで注目すべきは **符号** です。二つの $1s$ 軌道はそれぞれ正の広がりをもちますが、これらを同じ符号で足すか、逆符号で足すかで、まったく違う分子軌道が生まれます。等核二原子（A と B が同種）では、A と B を入れ替えても確率密度 $|\psi|^2$ は同じでなければならないので $c_A^2 = c_B^2$、すなわち $|c_A| = |c_B|$ となり、規格化を別にすれば実質的に二通り、

$$\psi_+ \propto \chi_A + \chi_B, \quad \psi_- \propto \chi_A - \chi_B \tag{5.10}$$

だけが残ります。ψ_+ では二つの波が核間で同符号に重なり、強め合って電子密度が両核のあいだに厚くなります。これが 5.1 節で見た非局在化した状態、**結合性軌道**（bonding orbital）です。一方 ψ_- では核間で符号が反転し、ちょうど中間に波動関数がゼロになる面（節）ができます。核間から電子が排除されるこの状態が **反結合性軌道**（antibonding orbital）です（図 5-9）。5.1 節の見方でいえば、節をはさんで波が正から負へ急に変わるので波の傾きが大きくなり、運動エネルギーが上がります。結合性軌道で非局在化が運動エネルギーを下げたのと、ちょうど逆のことが起きているのです。

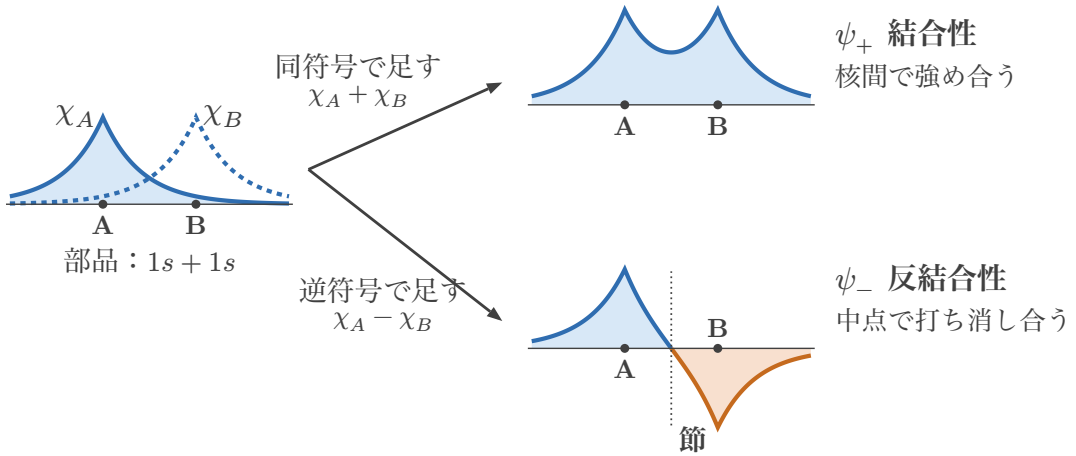


図 5-9　二つの $1s$ 原子軌道 χ_A（実線）・χ_B（破線）を、核間軸に沿った波で描いたものです。同符号で足すと核間で強め合う結合性軌道 ψ_+（節なし）が、逆符号で足すと中点に節をもつ反結合性軌道 ψ_- が生じます。色は波の符号（正＝青・負＝橙）です。立体で見ると、ψ_- の中点の節は、核間を二等分する面（節面）になります（図 6-9）。

図 5-9 の ψ_+ と ψ_- を一つのグラフに重ね、確率密度と並べたのが 図 5-10 です。(a) は二つの $1s$ 型の波 χ_A, χ_B を同符号で足した ψ_+ と逆符号で足した ψ_-、(b) はそれぞれの確率密度 $|\psi|^2$ です。ψ_+ の密度は両核のあいだで途切れずにつながり、中点にも十分な厚みがあります。対して ψ_- は中点でちょうどゼロになり、密度が核間から両側へ押し出されています。電子が核間にいるかどうかという結合の本質が、この一本の曲線の違いに現れています。なお、(a) で ψ_- が負になる B の側にも、電子は A の側と同じだけ見つかります（(b) の高さは左右で同じです）。見つかりやすさは $|\psi|^2$ で、2 乗すると符号は消えます。符号が意味をもつのは、二つの波を足し合わせて、強め合うか打ち消し合うかを決めるときです。

N 個の原子軌道を持ち寄れば、線形独立な（どれも他の足し合わせでは作れない）N 個の分子軌道が得られます（図 5-8 の $c_B = 0.5$ のような形は、ψ_+ と ψ_- を混ぜたもので、新しい軌道ではありません）。二つの AO からは二つの MO（結合性・反結合性）が生まれる、というのがここでの結論で、この「入れた数だけ出てくる」規則は、のちのヒュッケル法（第 8 章）や共役系（第 9 章）まで一貫して効いてきます（係数の組をベクトルの成分として見ると、この規則がどう読めるかは、節末の発展で見ます）。あとは係数 c_A, c_B をどう決めるかですが、それは本節の枠を少し越えます。その前に、係数を決める式に必ず現れる三つの積分の意味を押さえましょう。

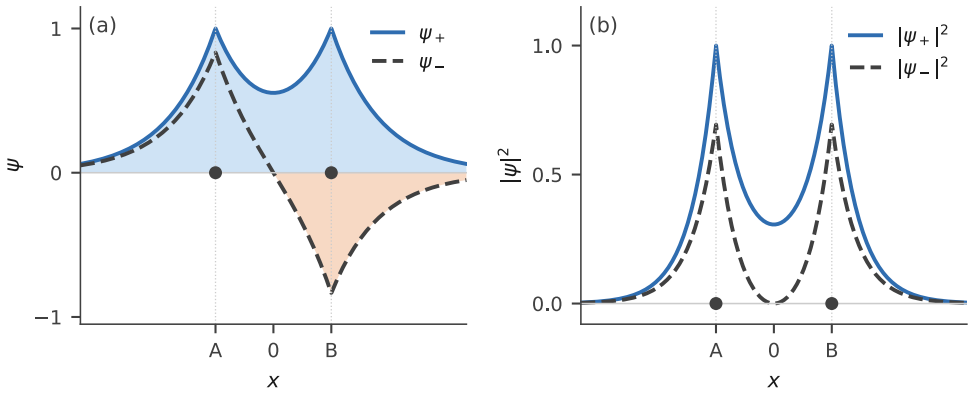


図 5-10　核間軸 x に沿った結合性軌道 $\psi_+ = \chi_A + \chi_B$（実線）と反結合性軌道 $\psi_- = \chi_A - \chi_B$（破線）です。(a) 波動関数は ψ_+ が核間で強め合い、ψ_- が中点で符号を変えます。曲線の下の塗りは波動関数の符号です（正＝青、負＝橙）。(b) 確率密度 $|\psi|^2$ では、ψ_+ が核間に電子を集めるのに対し、ψ_- は中点で 0（節）になり核間から電子を排除します。点は核 A・B の位置です（$\chi_A \pm \chi_B$ は規格化せずに描いています）。

発展　線形結合をベクトルの足し算として見る　試験の範囲外

LCAO の式 $\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ は、平面のベクトルを基底ベクトルで書く式 $\boldsymbol{v} = v_x\boldsymbol{e}_x + v_y\boldsymbol{e}_y$ と同じ形をしています。原子軌道 χ_A, χ_B が基底ベクトル $\boldsymbol{e}_x, \boldsymbol{e}_y$ に、係数の組 (c_A, c_B) が成分 (v_x, v_y) にあたります（線形結合の一般の形は付録 A.3）。関数の形は χ_A, χ_B で決まっているので、分子軌道を決めるのは二つの数 c_A, c_B だけです。ベクトルの向きが成分の比で決まるように、軌道の形は係数の比と符号で決まります。$\psi_+ \propto \chi_A + \chi_B$ は成分 $(1, 1)$ の向き、$\psi_- \propto \chi_A - \chi_B$ は $(1, -1)$ の向きで、互いに直交する二本の矢印です（付録 A.3 の 図 A-2 の $\boldsymbol{u}_\pm$ と同じ向きです）。全体に -1 を掛けた $-\chi_A - \chi_B$ は、矢印の向きを反転させただけで、$|\psi|^2$ が同じ、同じ軌道です。係数の平面の矢印の向きと、できる ψ の形の対応を 図 5-11 に描きました。

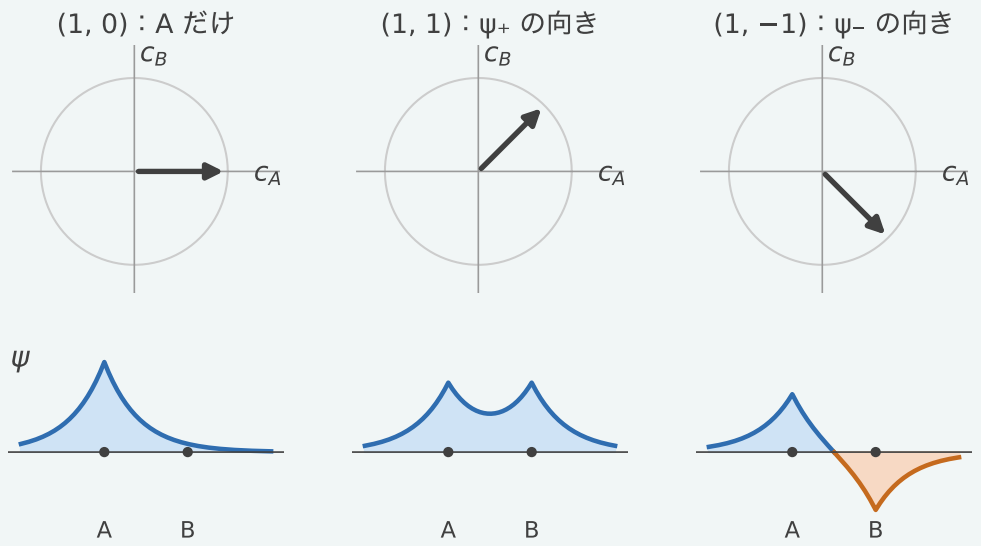


図 5-11　係数の組 (c_A, c_B) を平面の矢印（上の段、単位円の上）として描き、その係数でつくった $\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$（下の段）と並べたものです。$(1,0)$ は A の $1s$ だけ、$(1,1)$ の向きは同符号の ψ_+、$(1,-1)$ の向きは中点に節をもつ ψ_- です（下の段の色は波の符号、正＝青・負＝橙）。矢印の長さを変えても ψ の形は変わらず、形を決めるのは向き（係数の比と符号）です。

N 個の原子軌道から N 個の分子軌道ができることも、この見方で読めます。N 本の基底ベクトルが張る空間では、互いに独立な向きはちょうど N 本とれ、それより多くとると、どれかがほかの足し合わせで書けてしまいます。分子軌道の係数を決める次章の永年方程式は、この係数のベクトルについての行列の問題（固有値問題、付録 A.3）になります。

5.4　積分の物理的意味：重なり積分 S・クーロン積分 α・共鳴積分 β

LCAO で分子軌道を組むと、そのエネルギーはハミルトニアン $\hat{H}$ を原子軌道ではさんだ積分で書けます（なぜそうなるのかは、節末の発展で LCAO の式をエネルギーの式に代入して確かめます）。ここで三つの基本的な積分が登場します。これらは本書を通じて何度も出てくる主役なので、記号 (S, α, β) と意味をここでしっかり結びつけておきましょう。

一つめは **重なり積分**（overlap integral）

$$S = \int \chi_A \chi_B \, \mathrm{d}\tau \tag{5.11}$$

です（本書で扱う軌道はすべて実関数なので、複素共役の記号 $*$ は付けずに書きます。複素数の波動関数も含めた一般の形は付録 A.2・A.3）。これは二つの原子軌道 χ_A と χ_B が空間でどれだけ重なっているかを測る量で、二原子が遠く離れて重なりがなければ $S = 0$、完全に重なれば $S = 1$、通常は $0 < S < 1$ の値をとります。S が大きいほど二つの軌道はよく重なり、結合をつくる素地があることを意味します。同じ原子軌道どうしの積分 $\int \chi_A^2 \, \mathrm{d}\tau$ は規格化により 1 になっています。

二つめは **クーロン積分**（Coulomb integral）

$$\alpha = \int \chi_A \hat{H} \chi_A \, \mathrm{d}\tau \tag{5.12}$$

です。これは電子が原子 A の軌道 χ_A にいるときの平均エネルギーにあたります。おおまかには「電子が孤立した原子 A にいるときのエネルギー」で、その原子軌道の準位の高さを表します。α は負の値（束縛状態なのでエネルギーは基準より低い）をとり、どの原子の軌道かで大きさが決まります。

三つめは結合を左右する **共鳴積分**（resonance integral）

$$\beta = \int \chi_A \hat{H} \chi_B \, \mathrm{d}\tau \tag{5.13}$$

です。これは原子 A の軌道と B の軌道を $\hat{H}$ を介して結ぶ積分で、二つの軌道が相互作用して混ざり合う強さを表します。β は二原子が離れていれば 0、近づいて軌道が重なるほど大きな負の値をとります。二つの準位を結合性（下）と反結合性（上）に分裂させるのは、この β です。β がなければ二つの原子軌道はただ縮重したまま並ぶだけで、結合の安定化は生まれません。

三つの積分が何を足し合わせ、エネルギーの図で何を決めるかを、核を通る直線の上の $1s$ で描いたのが 図 5-12 です。S は二つの軌道が重なる所の大きさ、α は原子 A の雲 χ_A^2 に $\hat{H}$ をはさんだ、原子の準位の高さです。β は、軌道が重なる所で電子が A と B を行き来できることから生まれ、準位を α から上下に分けます。

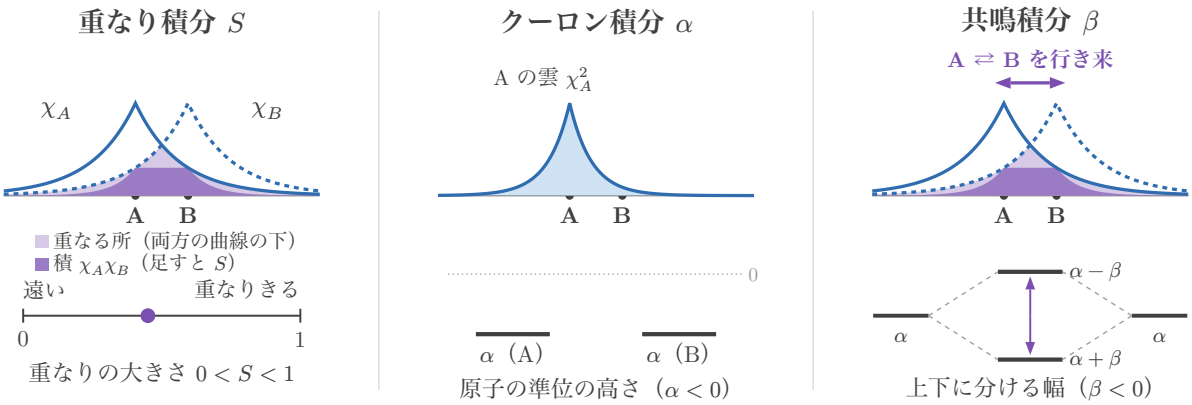


図 5-12　LCAO の三つの積分のイメージです。上の段は、核 A・B を通る直線の上の $1s$ 軌道（一次元の模型 $e^{-|x|}$）で、何を足し合わせているかを描きました。重なり積分 S は χ_A（実線）と χ_B（破線）が重なる所の大きさ、クーロン積分 α は原子 A の雲 χ_A^2 のまわりで決まるエネルギー、共鳴積分 β は重なった所で電子が A と B を行き来できることに由来します（淡い紫が二つの曲線がともにある「重なる所」、その中の濃い紫が積 $\chi_A\chi_B$ です。S は濃い紫を足した値で、淡い紫の面積そのものではありません。核の外側にも薄く残るのは、そこでも二つの軌道がともに 0 でないからです）。下の段は、それぞれが決めるものです。S は 0（遠い）から 1（重なりきる）のあいだの値、α は原子の準位の高さ（負）、β は準位を $\alpha+\beta$ と $\alpha-\beta$ に上下に分ける幅（$\beta<0$）です。

クーロン積分と共鳴積分という二つの名前は、中身を表しています。α の中身は、原子 A の軌道（H_2 では $1s$）のエネルギーに、相手の核 B の引力の分が加わったものです。この核 B の分が、電子の雲と核のあいだの古典的なクーロン力の式で書けるので、クーロン積分と呼びます。核 B の引力の分そのものは小さくありません（H_2 の結合距離で −17 eV ほど）。ただし、核どうしの反発（+19 eV ほど）もいっしょに入れて考えると、この二つはほぼ打ち消し合います。核 B から見ると、原子 A は核と電子の雲を合わせて電荷 0 だからです。α を原子の軌道の高さとみなしてよいのは、核どうしの反発もこうして含めた見方をとるからです（電子のエネルギーだけなら、α は結合距離で −30 eV ほどになります）。β は、電子が A の側にいる状態と B の側にいる状態のあいだを行き来できることで生まれるエネルギーで、二つの状態の「共鳴」になぞらえて共鳴積分と呼びます。有機化学の共鳴構造と同じ語です。β の負の値には、5.1 節で見た、両核にまたがって波がゆるみ運動エネルギーが下がる分が含まれています。

三つの積分を使うと、結合性軌道と反結合性軌道のエネルギーは

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \tag{5.14}$$

と書けます（導き方は節末の発展）。計算を簡単にする約束として $S=0$ とみなすと $E_{\pm}=\alpha\pm\beta$ で、図 5-13 のように、原子軌道の高さ α から上下に $|\beta|$ ずつ分かれます。$\beta<0$ なので、$\alpha+\beta$ の ψ_+ が下、$\alpha-\beta$ の ψ_- が上です。ψ_+ が下がるのは 5.1 節の非局在化（両核にまたがって運動エネルギーが下がる）、ψ_- が上がるのは核間の節をはさんで波の傾きが急になるからでした。二原子を遠ざけると β は 0 になり、二つの準位は分かれずに α の高さに戻ります。なお、実際の H_2 の結合距離では $S\approx 0.75$ で、重なりは小さくありません。S を入れると下がり幅より上がり幅が大きくなり、上下が非対称に割れますが、β が分裂を生むという結論と準位の並びは変わりません（例題の後、次章で数値を確かめます）。$S=0$ は、第 8 章のヒュッケル法でも使う「計算を簡単にする約束」です。

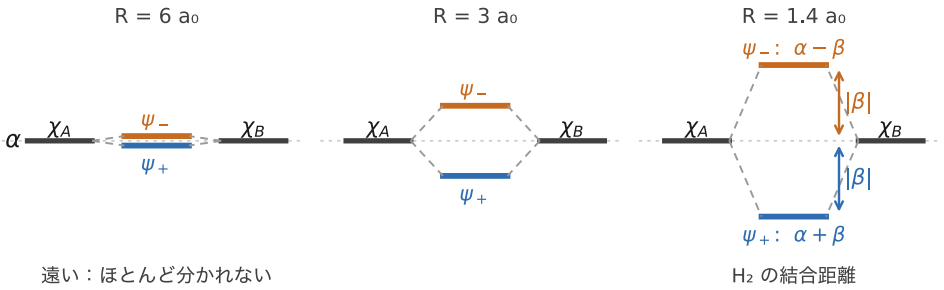


図 5-13　分子軌道のエネルギー図（模式）を、核間距離 R を変えて並べたものです。各コマの左右が原子 A・B の 1s 軌道 χ_A,χ_B で、高さはどちらもクーロン積分 α です。真ん中が分子軌道で、結合性軌道 $\psi_+=\chi_A+\chi_B$（青）は α から $|\beta|$ だけ下の $\alpha+\beta$ に、反結合性軌道 $\psi_-=\chi_A-\chi_B$（橙）は $|\beta|$ だけ上の $\alpha-\beta$ に並びます。破線は、どの原子軌道からどの分子軌道ができたかを示します。遠い $R=6a_0$ ではほとんど分かれず、近づくほど $|\beta|$ が大きくなって大きく分かれます（準位の非対称は省いた $S=0$ の形で、分裂の幅 $|\beta|$ は、それぞれの核間距離での $S(R)$ に比例するとみなして描きました。電子のエネルギーだけで、核どうしの反発は入れていません）。

三つの積分が空間のどこに重みをもつかを、図 5-14 で見ておきましょう。

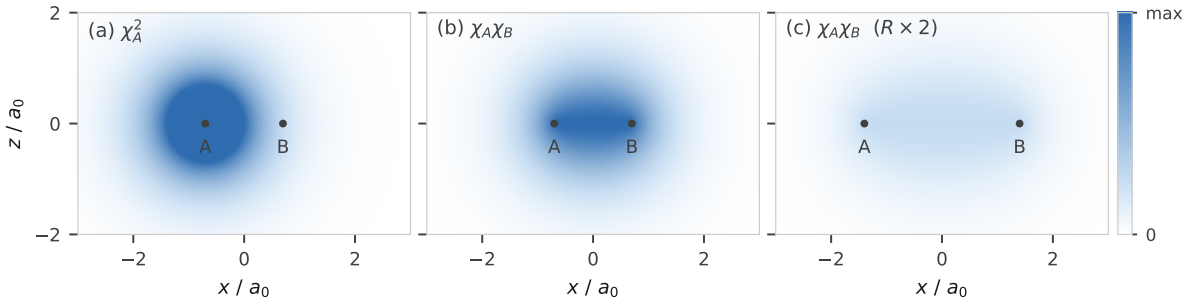


図 5-14　三つの積分の空間像です。H_2 の $1s$ 軌道 $\chi = e^{-r}$（a_0 単位）について、核 A・B を通る xz 断面の被積分関数を白から青の濃淡で描きました（三枚とも同じ色尺）。(a) α の被積分関数 $\chi_A \hat{H} \chi_A$ の重みの主因である電子の分布 χ_A^2 で、核 A のまわりに同心円状に広がります（$\hat{H}$ に含まれる核 B の引力は核 B 付近で重みを少し変えますが、α の大半は核 A のまわりで決まります）。(b) S の被積分関数 $\chi_A\chi_B$（核間距離 $R = 1.4a_0$）は両核のあいだに集中し、β の被積分関数 $\chi_A \hat{H} \chi_B$ も（図には描いていませんが）同じ核間の領域に重みをもちます。(c) 核間距離を 2 倍（$R = 2.8a_0$）にすると $\chi_A\chi_B$ は同じ色尺で薄くなり、S と β が核を離すと消える量であることがわかります。

要点

LCAO の三つの積分：

$$
\begin{aligned}
S &= \int \chi_A \chi_B \, \mathrm{d}\tau \qquad \text{（重なり）} \\
\alpha &= \int \chi_A \hat{H} \chi_A \, \mathrm{d}\tau \quad \text{（準位の高さ）} \\
\beta &= \int \chi_A \hat{H} \chi_B \, \mathrm{d}\tau \quad \text{（混ざる強さ）}
\end{aligned}
\tag{5.15}
$$

α, β はともに負です。β が二準位を結合性・反結合性へ分裂させます。

$$
E_\pm = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \quad (S = 0 \ \text{で} \ \alpha \pm \beta) \tag{5.16}
$$

発展　$E_\pm$ の導き方：期待値の式に $\psi_\pm$ を代入する　試験の範囲外

まず、LCAO の ψ のエネルギーをどう計算するかを確かめます。手がかりは、場所ごとに ψ に $\hat{H}$ を作用させて、もとの ψ で割った比 $\hat{H}\psi/\psi$ です。これを **場所ごとのエネルギー** と呼んでおきます。

ψ がシュレディンガー方程式の厳密な解なら、$\hat{H}\psi = E\psi$ が空間のどこでも成り立つので、比 $\hat{H}\psi/\psi$ はどこでも同じ値 E になります。どこか 1 か所で計算すれば、それがエネルギーです。ところが LCAO の ψ は近似なので、$\hat{H}\psi$ はちょうど $E\psi$ にはならず、比は場所ごとにずれます。一つの値に決めるには、平均をとるしかありません。重みには、電子の見つかりやすさ ψ^2 を使います。

$$E = \frac{\int \psi^2 \cdot \left(\hat{H}\psi/\psi\right) \mathrm{d}\tau}{\int \psi^2 \,\mathrm{d}\tau} = \frac{\int \psi \hat{H} \psi \,\mathrm{d}\tau}{\int \psi^2 \,\mathrm{d}\tau} \tag{5.17}$$

この式は、厳密な ψ にもそのまま使えます。比がどこでも E なら、平均してもやはり E だからです。厳密でも近似でも同じ一つの式で、近似のときにだけ「平均」という意味が効いてくる、と読めます。この平均の値を、近似の ψ のエネルギーとします（期待値。5.5 節の $E[\psi]$ はこれです）。水素原子で比べたのが 図 5-15 です。厳密な $1s$ で確かめておきます。原子単位で $\psi = e^{-r}$、$\hat{H} = -1/2\nabla^2 - 1/r$ とすると、$\nabla^2\psi = (1 - 2/r)e^{-r}$ から運動の分は $-1/2 + 1/r$、引力の分は $-1/r$ で、足すと r の項が消えて、どこでも $-1/2$ ハートリー（-13.6 eV）です。核に近づくと運動の分は上へ、引力の分は下へ大きくなり、二つの $1/r$ がちょうど打ち消し合います。ガウス関数ではこの打ち消し合いが崩れ、図 5-15 (b) の橙のように場所ごとにずれます。

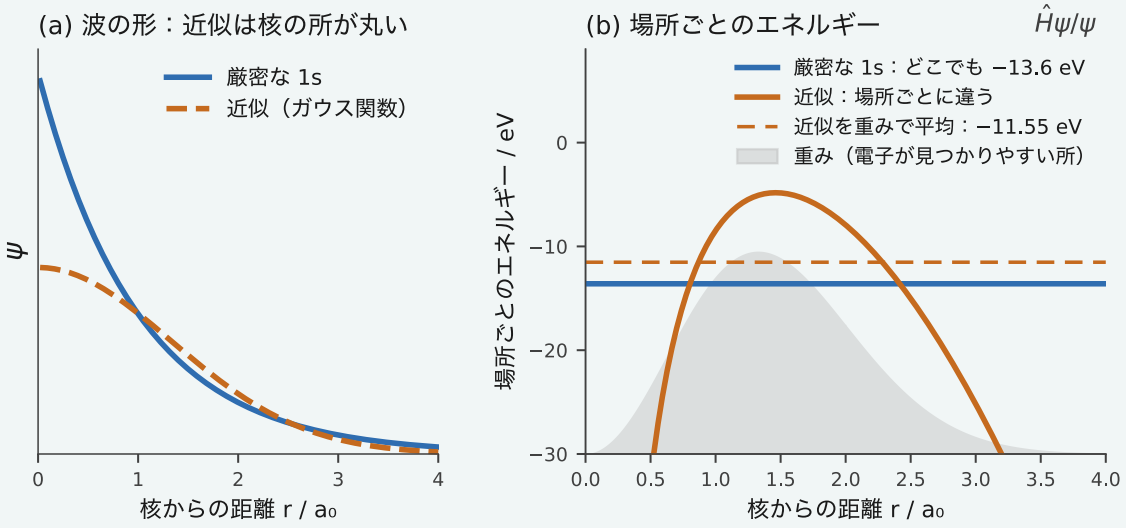


図 5-15　水素原子の場所ごとのエネルギー $\hat{H}\psi/\psi$ です。横軸は核からの距離 r。(a) 波の形：厳密な $1s$（$\psi = e^{-r}$、青の実線）と、近似の波動関数として置いたガウス関数 $\psi = e^{-ar^2}$（$a = 8/(9\pi)$、橙の破線）。どちらも規格化してあり、近似は核の所が丸く、尖りがありません。(b) 場所ごとのエネルギー：厳密な $1s$ は固有関数なので、どこでも -13.6 eV で一定です（青）。近似では場所ごとにずれます（橙の実線）。電子の見つかりやすさ（球殻の分 $4\pi r^2\psi^2$、灰の塗り）を重みにして平均すると -11.55 eV（橙の破線）で、厳密な値より上になります（5.5 節の変分原理）。

この式に、等核二原子の結合性軌道 $\psi_+ = \chi_A + \chi_B$ を代入してみましょう。分子は $(a+b)^2 = a^2 + b^2 + 2ab$ と同じように展開でき、

$$\begin{aligned}\int \psi_+ \hat{H} \psi_+ \,\mathrm{d}\tau &= \int \chi_A \hat{H} \chi_A \,\mathrm{d}\tau + \int \chi_B \hat{H} \chi_B \,\mathrm{d}\tau + 2\int \chi_A \hat{H} \chi_B \,\mathrm{d}\tau \\ &= 2\alpha + 2\beta\end{aligned} \tag{5.18}$$

となります。前の二つは同じ原子の同じ軌道どうしなので、どちらもクーロン積分 α です。最後の項は共鳴積分 β です（$\hat{H}$ をはさむ順を入れ替えた $\int \chi_B \hat{H} \chi_A \,\mathrm{d}\tau$ も同じ値なので、二つまとめて 2β としました）。分母も同じように展開すると、規格化 $\int \chi_A^2 \,\mathrm{d}\tau = \int \chi_B^2 \,\mathrm{d}\tau = 1$ と重なり積分 S から

$$\int \psi_+^2 \,\mathrm{d}\tau = 1 + 1 + 2S = 2 + 2S \tag{5.19}$$

です。分子を分母で割って、

$$E_+ = \frac{2\alpha + 2\beta}{2 + 2S} = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \tag{5.20}$$

が得られます。反結合性軌道 $\psi_- = \chi_A - \chi_B$ では、展開の $2ab$ にあたる項の符号が負になるので、同じ計算で

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \tag{5.21}$$

です。本節の三つの積分は、天下りに定義したものではなく、LCAO の ψ をエネルギーの式に入れて展開すると自然に現れるかけらだったわけです。
かけらの読み方にも意味があります。展開の交差項 $2\int \chi_A \hat{H} \chi_B \,\mathrm{d}\tau = 2\beta$ は、確率密度を同じように展開したときの交差項 $\left|\psi_+\right|^2 = \chi_A^2 + \chi_B^2 + 2\chi_A\chi_B$ の $2\chi_A\chi_B$ と同じ形をしています。$2\chi_A\chi_B$ は、二つの波が核のあいだで重なり合って電子が集まる分でした（図 5-10 の (b)、図 5-14 の (b)）。同じ「重なり合う分」が、密度では核間の電子として、エネルギーでは β として現れるのです。ψ_- ではこの交差項の符号が負になり、核間の電子が減って、エネルギーは上がります。

これらの記号は本書全体で統一して使います（付録 B と前付けの「主要記号の約束」）。とくに α と β は、のちのヒュッケル法（第 8 章）で π 電子系のエネルギーを組み立てるとき、そのまま「対角の α・隣接の β」として現れます。ここで意味をつかんでおくと、第 II 部で共役系の性質を読むときに大きく効いてきます。

5.4.1　実応用：共鳴積分 β が決めるバンド幅と非局在化

三つの積分のうち、材料や機能を考えるときにいちばん効くのが共鳴積分 β です。二つの原子でさえ β が準位を上下に分裂させました。では、同じ原子軌道を N 個一列に並べたら（たとえばポリアセチレンの炭素鎖）どうなるでしょう。隣どうしが β で結ばれ、N 個の準位が幅をもった帯、すなわち **バンド**（band）に広がります。このバンドの幅は $|\beta|$ に比例し（ヒュッケル法では $4|\beta|$、第 13 章）、$|\beta|$ が大きい（軌道がよく重なり、非局在化が強い）ほどバンドは広く、電子は動きやすくなります。

これは第 II 部の伝導性（第 13 章）や材料設計（第 14 章）の出発点です。導電性高分子や有機半導体を設計するときは、軌道の重なりを大きくして $|\beta|$ を稼ぎ、電子を非局在化させてバンドを広げます。二原子の結合で学ぶ β が、そのまま材料の電気を流しやすさの目安になるわけです。

5.5　係数 c_A, c_B の決め方と変分原理

残された問題は、分子軌道 $\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ の係数 c_A, c_B をどうやって決めるか、です。等核二原子では対称性から $|c_A| = |c_B|$ と見当がつきましたが、異核（A と B が別種）ではそう単純にはいきません。何か一般的な原理が要ります。

その原理が **変分原理**（variational principle）です。要点だけ先取りすると、「試しに用意した波動関数（試行関数）で計算したエネルギーは、必ず真の基底状態エネルギー E_0 以上になる」

$$E[\psi] \geq E_0 \tag{5.22}$$

という不等式です（試行関数 ψ のエネルギー $E[\psi]$ は、期待値 $\int \psi \hat{H} \psi \, \mathrm{d}\tau / \int \psi^2 \, \mathrm{d}\tau$ で計算します。この式の意味は前節末の発展、付録 A.3。次章 6.1 節で、係数を試しながら正面から使います）。係数を変えると ψ の形が変わり（図 5-8）、形が変われば $E[\psi]$ も変わります。だとすれば、係数 c_A, c_B を動かして $E[\psi]$ を **できるだけ小さくした** ところが、この試行関数の枠内での最良の近似、つまり自然が選ぶ答えにいちばん近い形になります。エネルギーが谷底に落ちる係数を探せばよい、という明快な指針です。

この「エネルギーを最小化する c_A, c_B を求める」という手続きを実際に実行すると、係数についての連立方程式（**永年方程式**）が現れ、そこに前節の S, α, β がそのまま組み込まれます。等核二原子でこれを解くと、解は前節の $\psi_\pm$ になり、エネルギーは前節の $E_\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ と一致します。等核では係数が対称性から $c_A = \pm c_B$ と分かっていたので、前節の発展のように期待値の式へ代入するだけで $E_\pm$ が出せたのです。係数の比が分からない一般の場合（異核など）に永年方程式が要ります。その扱いは、次の 第 6 章 で正面から行います。本章で用意した LCAO の枠組みと三つの積分を、そこで実際の計算に使います。

例題：結合性・反結合性軌道のエネルギー分裂

等核二原子で、計算を簡単にする約束として $S = 0$ とみなして考えます。クーロン積分を $\alpha = -13.6$ eV、共鳴積分を $\beta = -2.7$ eV とするとき、結合性軌道 E_+ と反結合性軌道 E_- のエネルギー、およびその分裂幅を求めましょう。

まず、エネルギーの式に代入します。$S = 0$ とおくと、$E_\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ は分母が 1 になり、

$$E_{\pm} = \alpha \pm \beta \tag{5.23}$$

と簡単になります。ここで $\beta < 0$ に注意して、結合性軌道（低い方）と反結合性軌道（高い方）は

$$\begin{aligned} E_{+} &= \alpha + \beta = (-13.6) + (-2.7) = -16.3 \text{ eV} \\ E_{-} &= \alpha - \beta = (-13.6) - (-2.7) = -10.9 \text{ eV} \end{aligned} \tag{5.24}$$

となります。β が負なので、$\alpha + \beta$ が下、$\alpha - \beta$ が上に来る点がポイントです。次に、分裂幅を求めます。二つの準位の差は

$$E_{-} - E_{+} = (\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = -2\beta = 5.4 \text{ eV} \tag{5.25}$$

で、共鳴積分の大きさ $|\beta|$ の 2 倍に相当します。$|\beta|$ が大きい（軌道がよく重なる）ほど分裂が大きく、結合が強くなることが、この一行から読み取れます。重なり S を含めると、下がり幅も上がり幅も $S = 0$ のときの $|\beta|$ より小さくなりますが、上がり幅のほうが下がり幅より大きく、二つの準位は α を中心に非対称に割れます（章末の数理演習 4 と次章の例題で数値を確かめます）。それでも、β が分裂を生むという本質は変わりません。

まとめ

結合＝非局在化による運動エネルギー低下が駆動力（きっかけ）で、これは「閉じ込めをゆるめると $\langle T \rangle$ が下がる」という前章の裏返しです。またがった波が縮んで核に寄ると、静電引力で谷がさらに深くなります。ただし（発展 5.2 節）平衡状態ではビリアル定理 $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$ から $\Delta\langle T \rangle = -\Delta E$ となり、結合でエネルギーが下がった分だけ運動エネルギーはむしろ増えます。「過程」と「平衡」を区別しましょう。分子軌道は LCAO で $\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ と組み、同符号で結合性・逆符号で反結合性が生まれます。そこに現れる三つの積分、すなわち重なり S・クーロン α・共鳴 β のうち、準位を分裂させるのが β で、材料ではバンド幅と非局在化の目安になります。等核二原子では、$\psi_{\pm}$ をエネルギーの期待値の式に代入すると $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ が得られます。一般に係数 c_A, c_B を決める原理は変分原理で、それを実行する永年方程式は次章（第 6 章）で扱います。

章末問題

概念確認

1. 「化学結合の駆動力は核と電子の静電引力だけである」という主張のどこが不十分か、運動エネルギーと非局在化の言葉で説明してください。
2. 重なり積分 S・クーロン積分 α・共鳴積分 β のそれぞれが物理的に何を表すか、一文ずつで述べてください。また α と β の符号を答えてください。
3. 二つの原子軌道から分子軌道はいくつ生まれますか。一般に N 個の原子軌道からは何個の分子軌道が得られますか。
4. 反結合性軌道 $\psi_- = \chi_A - \chi_B$ のエネルギーが、もとの原子軌道より上がる理由を、核のあいだの節と「波の傾き」の語を使って、5.1 節の $\langle T\rangle \propto \int (\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x)^2\,\mathrm{d}x$ と結びつけて説明してください。

図示

1. 二つの $1s$ 原子軌道 χ_A, χ_B を同符号で足した結合性軌道 ψ_+ と、逆符号で足した反結合性軌道 ψ_- を、位相（正＝青・負＝橙）がわかるように描き分けてください。核間の節の有無に注目すること。
2. 結合性軌道と反結合性軌道について、核間軸に沿った電子密度 $|\psi|^2$ の概形を描き、どちらが核間に電子を集めるかを示してください。
3. $\psi = -\chi_A - \chi_B$ を、核間軸に沿って、核 A の近く・中点・核 B の近くの符号がわかるように描き、核間に節があるかを答えてください。ψ_+、ψ_- のどちらと同じ軌道ですか。

数理演習

1. （発展）クーロン系のビリアル定理 $2\langle T\rangle = -\langle V\rangle$ から、$E = \langle T\rangle + \langle V\rangle$ を用いて $E = -\langle T\rangle$ および $\langle V\rangle = 2E$ を導いてください。
2. （発展）分離した原子を基準としたエネルギー変化が $\Delta E = -4.75$ eV（$\mathrm{H_2}$ の結合の谷の深さ D_e）の平衡状態について、運動エネルギーの変化 $\Delta\langle T\rangle$ とポテンシャルエネルギーの変化 $\Delta\langle V\rangle$ を求めてください。
3. $E_\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ で $S = 0$ とおくと $E_\pm = \alpha \pm \beta$ になることを確かめ、$\alpha = -11.4$ eV、$\beta = -2.0$ eV のときの E_+, E_- と分裂幅を求めてください。

4. $S \neq 0$（たとえば $S = 0.1$）のとき、上と同じ α, β で E_+, E_- を計算し、α からの下がり幅 $\alpha - E_+$ と上がり幅 $E_- - \alpha$ を比べてください。重なり S が準位の非対称をどう生むかを述べてください。

応用・説明

1. （発展）「結合の過程では運動エネルギーが下がるのに、平衡状態では運動エネルギーが増える」という一見矛盾する二つの主張が、なぜ両立するのかを説明してください。
2. 導電性高分子を設計するとき「軌道の重なりを大きくして $|\beta|$ を稼ぐ」ことがなぜ望ましいのか、バンド幅と電子の非局在化の観点から説明してください（第 13 章 の予告として）。

第 I 部 総合演習 A

第 1〜5 章では、閉じ込めによる量子化から出発して、原子軌道・多電子原子と周期律、そして化学結合の起源と LCAO 近似までを積み上げてきました。ここでは、その筋道を章をまたいで確かめる総合演習を用意します。範囲は第 1〜5 章です。発展節（2.2.1 節のトンネル効果、5.2 節のビリアル定理）と各章の発展の箱は中間テストの範囲外なので、発展にかかわる問題には（発展）を前置しました。飛ばして進んでもかまいません。前半の **概念問題** は、言葉で答えることで典型的な誤解を正すためのものです。後半の **数理演習** は、手を動かして式を最後まで解ききるためのものです。略解は巻末にまとめてあります。

章末問題

概念問題（Concept Inventory）

答えは一〜数文で構いません。ただし「なぜそうなるのか」を自分の言葉で述べてください。どれも、途中でつまずきやすい要点を突いています。

1. 波動関数 ψ そのものと、確率密度 $|\psi|^2$ を混同しないよう、両者の意味の違いを述べてください。ψ が負になったり複素数になったりしてもよいのに、観測に結びつくのはなぜ $|\psi|^2$ のほうなのでしょうか。
2. 「エネルギーが量子化されるのは、電子がもともととびとびの値しかとれない粒子だから」という説明は正しくありません。箱の中の粒子と水素原子を例に、量子化の本当の起源がどこにあるのかを述べてください。
3. 演算子 $\hat{H}$ と固有値 E について。$\hat{H}\psi = E\psi$ という式で、E が「$\hat{H}$ という数を ψ に掛けたもの」ではないのはなぜですか。固有値方程式が「特別な ψ に対してだけ成り立つ」ことの意味を説明してください。
4. 軌道近似（各電子が一つの軌道 ψ に入るとみなす近似）は、多電子原子を扱うための出発点でした。この近似が現実と食い違うのは、電子どうしのどんな効果を平均化してしまうからですか。「電子相関」という語を使って述べてください。

5. パウリの原理を「同じ軌道には電子は 2 個まで」とだけ覚えている人がいます。この言い方が不完全である理由を、スピンを含めた正確な言明（同一の量子状態を 2 個の電子が占められない）と対応させて説明してください。
6. LCAO（原子軌道の線形結合）で分子軌道をつくるとき、N 個の原子軌道からは必ず N 個の分子軌道ができます。この「本数が保存する」ことが、なぜ結合性軌道と反結合性軌道が対になって現れることと結びつくのかを述べてください。
7. （発展）ビリアル定理は、クーロン相互作用でつながれた系で、運動エネルギー $\langle T\rangle$ と位置エネルギー $\langle V\rangle$ のあいだに $2\langle T\rangle = -\langle V\rangle$ という関係が成り立つことを言います。「結合が安定化するのは電子の運動エネルギーが下がるからだ」という素朴な予想が、なぜ単純には正しくないのかを、この定理に触れて述べてください。
8. 立方体の箱で $(2,1,1)$、$(1,2,1)$、$(1,1,2)$ の三つの状態が同じエネルギーをもつのは偶然ではありません。この縮重がどこから来るのかを対称性の言葉で述べ、水素原子の三本の $2p$ 軌道が同じエネルギーをもつことと共通する理由を説明してください。箱の一辺だけを縮めると縮重はどうなりますか。
9. 一次元の箱の最低エネルギー E_1 と、調和振動子の最低エネルギー $1/2\,\hbar\omega$ は、どちらも 0 ではありません。二つに共通する理由を不確定性原理の言葉で述べ、箱を短くしたとき、またばねを硬くしたとき、それぞれの零点エネルギーがどう変わるかを答えてください。
10. 一次元の箱では量子数 n が 1 増えるごとに節が一つ増えました。水素原子でも節の総数は $n-1$ で同じですが、節には動径節と角節の二種類があります。$2s$ と $2p$ はどちらも節を一つもちながら形がまったく違う理由を、二種類の節の違いから説明してください。
11. 水素原子の $1s$ 軌道では、確率密度 $|\psi|^2$ は核の位置で最大です。それにもかかわらず「電子が最も見つかりやすい核からの距離」がボーア半径 a_0 になるのはなぜですか。動径分布関数 $P(r) = 4\pi r^2 |R(r)|^2$ を使って説明してください。
12. 「有効核電荷は、核電荷から自分より内側の電子の数を引いたものである」という考え方の誤りを、遮蔽が完全でないこと（浸透）に触れて指摘してください。あわせて、この浸透が $4s$ 軌道が $3d$ 軌道より先に埋まる理由になっていることを説明してください。

数理演習

式を最後まで解ききってください。数値には必ず単位を付し、eV・nm を併用してかまいません。永年方程式や固有値の計算は、途中式を残しながら手で進めてください。

1. 一次元の箱（長さ L）に閉じ込めた電子について、$E_n = n^2\pi^2\hbar^2/(2m_eL^2)$ を用いて、$n=1 \to 2$ 遷移のエネルギー差 ΔE を L の関数として表してください。次に $L = 0.80$ nm のときの ΔE を求め、それに対応する吸収波長 $\lambda = hc/\Delta E$ を nm 単位で計算してください。
2. 調和振動子の準位は $E_v = \hbar\omega(v+1/2)$ で等間隔に並びます。角振動数が $\omega = \sqrt{k/\mu}$ で与えられるとして、ばね定数（結合の硬さ）k が 4 倍になると、隣り合う準位の間隔 $\Delta E = \hbar\omega$ は何倍になりますか。式で示してください。
3. 塩素（$Z=17$、$1s^22s^22p^63s^23p^5$）の $3p$ 電子が感じる有効核電荷 Z_{eff} をスレーター則で求めてください。ナトリウムの $3s$ 電子（$Z_{\mathrm{eff}} \approx 2.2$）と比べ、同じ第 3 周期で右へ進むと Z_{eff} がどう変わるか、原子半径とイオン化エネルギーへの影響とあわせて述べてください。
4. 水素原子のエネルギー $E_n = -13.6\ \mathrm{eV}/n^2$ を使い、$n=4$ から $n=2$ へ落ちるときに放出される光のエネルギー（eV）と波長（nm）を求めてください。第 1 章の図（バルマー系列）のどの線に対応しますか。
5. 次の三つを求めてください。(a) 主量子数 $n=4$ の水素原子で許される (n,l,m) の組の総数。(b) $4d$ 軌道の動径節と角節の数。(c) 一辺 L の立方体の箱で、$E \propto n_x^2+n_y^2+n_z^2 = 14$ となる状態の縮重度。

自己診断（選択式）

四つの選択肢から一つ選んでください。試験と同じ選択式で、各章の「よくある誤解」を選択肢に織り込んであります。巻末の解答には、正解だけでなく、各選択肢がなぜ正しいか、なぜ誤りかを添えています。

1. 波動関数について、誤っている記述を一つ選んでください。
   (a) $|\psi|^2$ が、その位置に粒子を見いだす確率密度を与える。
   (b) ψ は負や複素数の値をとってもよい。
   (c) ψ の値そのものが、その位置に粒子がいる確率である。
   (d) $|\psi|^2$ を全空間で積分すると 1 になるように規格化する。

2. エネルギーの量子化について、正しい記述を一つ選んでください。

   (a) 電子はもともととびとびのエネルギーしかとれない粒子なので、量子化が起こる。

   (b) 閉じ込めと境界条件のもとでシュレディンガー方程式を解くと、とびとびの値だけが許される。

   (c) 量子化はシュレディンガー方程式とは別に、仮定として置かなければならない。

   (d) 何にも束縛されず自由に動く電子でも、エネルギーは常にとびとびである。

3. 固有値問題 $\hat{H}\psi = E\psi$ について、誤っている記述を一つ選んでください。

   (a) $\hat{H}$ は微分などを含む演算子で、単なる数ではない。

   (b) どんな関数 ψ についても、$\hat{H}\psi$ は ψ の定数倍になる。

   (c) 固有値 E が、その状態の許されるエネルギーである。

   (d) $\sin(kx)$ は二階微分 $\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$ の固有関数で、固有値は $-k^2$ である。

4. 一次元の箱の中の粒子について、誤っている記述を一つ選んでください。

   (a) E_n は n^2 に比例し、L^2 に反比例する。

   (b) 基底状態（$n = 1$）では粒子は静止しており、運動エネルギーは 0 である。

   (c) ψ_n は箱の内部に $n - 1$ 個の節をもつ。

   (d) 箱を短くすると、準位の間隔は広がる。

5. 一辺 L の立方体の箱で、$(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1)$ の状態のエネルギーは、$(1, 1, 1)$ の何倍ですか。

   (a) 4/3 倍

   (b) 2 倍

   (c) 3 倍

   (d) 4 倍

6. 調和振動子について、誤っている記述を一つ選んでください。

   (a) 準位は $\hbar\omega$ の等間隔に並ぶ。

   (b) 最低準位のエネルギーは 0 である。

   (c) $\omega = \sqrt{k/\mu}$ なので、結合が硬いほど、また換算質量が小さいほど振動数は高い。

   (d) C − H を C − D に置き換えると、伸縮振動の吸収は低波数側へ動く。

7. 水素原子の量子数について、正しい記述を一つ選んでください。

   (a) $n = 2$ では $l = 0, 1, 2$ が許される。

(b) 磁気量子数 m は、l に対して $2l+1$ 個の値をとる。

(c) s 軌道が球対称なのは、主量子数 n が最小だからである。

(d) $3p$ 軌道の節の総数は 3 個である。

8. 電子の存在確率について、誤っている記述を一つ選んでください。

(a) p 軌道の二つのローブは ψ の符号が逆だが、$|\psi|^2$ では両方とも正である。

(b) $1s$ 電子が最も見つかりやすい核からの距離は、$|\psi|^2$ が最大となる核の位置である。

(c) 動径分布関数 $4\pi r^2|R|^2$ は $r=0$ でゼロから立ち上がる。

(d) 主量子数 n が大きい軌道の電子も、核の近くに有限の確率をもつ。

9. 多電子原子について、誤っている記述を一つ選んでください。

(a) 軌道近似では、他の電子の反発を平均場に置き換えて 1 電子問題に帰着させる。

(b) パウリの原理により、一つの軌道 (n,l,m) にはスピンの逆な 2 電子までしか入れない。

(c) 有効核電荷は、核電荷から内側の電子の数を引いた値に等しい。

(d) 同じ周期を右へ進むと Z_{eff} が増え、原子半径は小さくなる。

10. 化学結合の起源について、正しい記述を一つ選んでください。

(a) 結合の駆動力は、電子が二つの核のあいだに集まって核どうしを静電的にのり付けすることだけである。

(b) 結合形成の過程では、電子が二原子にまたがって広がり、運動エネルギーが下がることが駆動力になる。

(c) 平衡状態では、運動エネルギーは分離した原子より減っている。

(d) LCAO では、N 個の原子軌道から N より少ない数の分子軌道ができる。

6

第 6 章

変分法と永年方程式

物理化学のシミュレーションソフトに分子を入力して「実行」を押すと、計算機はたいてい数秒から数分、黙ってエネルギーを吐き出します。あのあいだ計算機は何をしているのでしょうか。じつは、その中心にあるのは意外なほど素朴な作業です。エネルギーがいちばん低くなるように、波動関数の形を少しずつ調整する。分子軌道を組む係数を動かし、エネルギーの谷底を探す。この「谷底探し」の原理こそ、本章で学ぶ **変分法**（variational method）です。手で解ける模型（第 2 章）を離れ、解析的には解けない分子へ踏み込むとき、私たちは「厳密に解く」ことをあきらめる代わりに「いちばんよい近似を選ぶ」道を選びます。その選び方に、明快な物理の原理が一つあるのです。

前章（第 5 章）で、二つの原子軌道を足し合わせて分子軌道を作る LCAO 近似 $\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ を組み立て、重なり積分 S・クーロン積分 α・共鳴積分 β の意味を確かめました。しかし肝心の係数 c_A, c_B をどう決めるかは、次章送りにしてありました。本章でその約束を果たします。答えは「エネルギーを最小にする c_A, c_B を選ぶ」。この一言を数式に翻訳すると、 **永年方程式**（secular equation）という線形代数の問題が現れ、それを解くと最も単純な分子 $\mathrm{H_2}$ の結合性軌道と反結合性軌道が、$E_\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ という形で自然に出てきます。

この章のねらい

「エネルギーを最小にする係数を探す」という計算化学の核心を、変分原理と永年方程式で学びます。まず、試しに入れた波動関数のエネルギーは必ず真の基底状態エネルギー以上になる（$E[\psi] \geq E_0$）という変分原理を理解します。次に、LCAO の係数を変分で決める条件が永年方程式という固有値問題になることを見て、その使い方（行列式 $= 0 \to E \to$ 係数）を身につけます。最後に、最も単純な例として $\mathrm{H_2}$ を解き、結合性/反結合性軌道と σ/σ^* を導きます。
この章を終えると、次のことができるようになります。

- **変分原理**：$E[\psi] \geq E_0$ を述べ、試行関数の良し悪しをエネルギーで判定できる（章末問題 概念 1、数理 1、応用 1・5）
- **永年方程式**：行列式 $= 0 \to E \to$ 係数の比 $\to$ 規格化 の手順で E と係数を求められ、行列式を 0 とおく理由を言葉で説明できる（章末問題 概念 2、数理 3・4・6）
- **$\mathbf{H_2}$ の分子軌道**：$E_\pm$ と係数を求めて規格化し、σ/σ^* の位相と節を読める（章末問題 図示 1・2、数理 4・5）
- **結合性と反結合性**：核間の電子密度と節で σ と σ^* を区別し、$\mathrm{He_2}$ が安定でない理由を説明できる（章末問題 概念 3、数理 6、応用 3）

6.1　係数を決める原理：変分原理 $E[\psi] \geq E_0$

前章の 図 5-8 で見たように、同じ二つの原子軌道でも、係数 c_A, c_B を変えると ψ の形（試しに置く関数の形）が変わります。形が変われば、エネルギーも変わります。両核にまたがる ψ_+ では運動エネルギーが下がり、核間に節のある ψ_- では上がるのでした（5.1 節・5.3 節）。そこで、係数の割合を少しずつ変えながらエネルギーを計算してみると、図 6-1 のような曲線になり、いちばん低い所は $c_A = c_B$ の ψ_+ に来ます。では、試した中でいちばん低いものを、本当の ψ にいちばん近いとして選んでよいのでしょうか。**求めたいもの** は、真の波動関数を知らないまま、試しに置いた関数の良し悪しを判定する基準です。その基準を与えてくれるのが変分原理です。

まず、試しに置く波動関数を **試行関数**（trial function）と呼び、ψ と書きます。この ψ が、系のハミルトニアン $\hat{H}$ に対してもつエネルギーの期待値を

$$E[\psi] = \frac{\int \psi \hat{H} \psi \, \mathrm{d}\tau}{\int \psi^2 \, \mathrm{d}\tau} \tag{6.1}$$

で定義します（本書の波動関数はすべて実関数なので、前章と同じく複素共役の記号 $*$ は付けません。一般の形は付録 A.3）。分子は $\hat{H}$ をはさんだ積分、分母は規格化のための重なり（ψ 自身の大きさ）です。期待値とは、その状態でエネルギーを測ったときの平均値のことで、ψ が規格化されていれば分母は 1 になります（積分記号と期待値の意味は付録 A.3）。角括弧つきの $E[\psi]$ は、ψ という関数を一つ決めるごとに一つの数（エネルギー）が返る、という意味を込めた書き方です（このような「関

数を入れると数が返る」対応を汎関数と呼びます）。この式は、$\hat{H}\psi = E\psi$ の両辺に左から ψ を掛けて全空間で積分し、$\int \psi^2 \, \mathrm{d}\tau$ で割った形です。ψ が厳密な解ならちょうど E が出て、近似の ψ にも同じ式が使えます（場所ごとに見た意味は 5.4 節末の発展）。5.1 節の運動エネルギーの期待値 $\langle T \rangle$ は、この式の $\hat{H}$ を運動エネルギーの部分だけにしたものです。

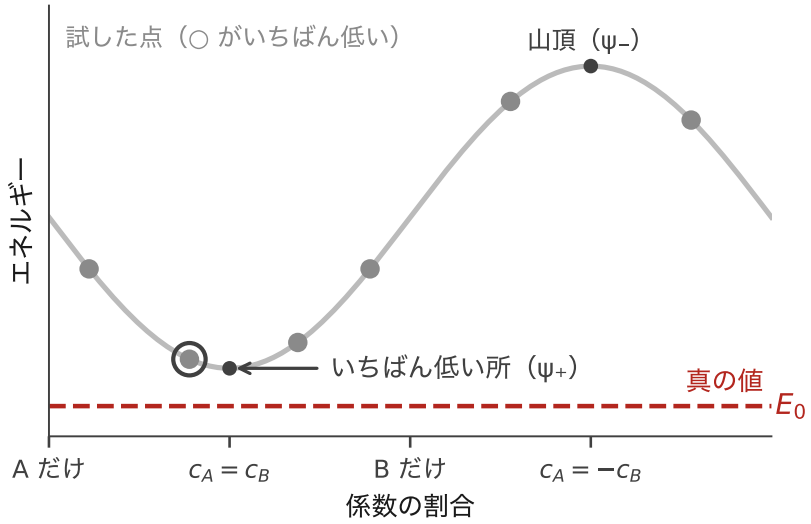


図 6-1　LCAO の係数の割合を変えて試したときのエネルギー $E[\psi]$ です（模式。$S = 0$ とみなした形）。横軸は c_A と c_B の混ぜ具合です。試した点（灰）のうちいちばん低い点（○）は、谷底（$c_A = c_B$ の ψ_+、墨の点）に近いものの、ちょうどではありません。谷底そのものも、真の基底状態エネルギー E_0（赤の破線）より上にあります。$c_A = -c_B$ の山頂は ψ_- です。

物理的な仮定 は、系に厳密なエネルギー準位 $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \ldots$ と、それぞれに対応する厳密な波動関数（固有関数）$\psi_0, \psi_1, \psi_2, \ldots$ が存在することだけです。これらは $\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k$ を満たし、互いに直交して規格化されています（$\int \psi_j \psi_k \, \mathrm{d}\tau$ は $j = k$ なら 1、$j \neq k$ なら 0。付録 A.3）。私たちは ψ_k の具体形を知りませんが、「存在する」ことは仮定して構いません。

まず、いちばん簡単な場合として、試行関数が基底状態と第一励起状態の二つだけの混ぜ合わせ

$$\psi = c_0\psi_0 + c_1\psi_1 \tag{6.2}$$

だと考えましょう。**式変形** は二段です。分子では、$\hat{H}$ が ψ_0 を $E_0\psi_0$ に、ψ_1 を $E_1\psi_1$ に変えるので、$\hat{H}\psi = c_0E_0\psi_0 + c_1E_1\psi_1$ です。これに左から $\psi = c_0\psi_0 + c_1\psi_1$ を掛け

て積分すると項は四つ出ますが、ψ_0 と ψ_1 の交差項は直交性で消え、同じ関数どうしの項だけが残ります。

$$\int \psi \hat{H} \psi \, \mathrm{d}\tau = c_0^2 E_0 + c_1^2 E_1 \tag{6.3}$$

分母も同じ理由で $\int \psi^2 \, \mathrm{d}\tau = c_0^2 + c_1^2$ です。したがって

$$E[\psi] = \frac{c_0^2 E_0 + c_1^2 E_1}{c_0^2 + c_1^2} \tag{6.4}$$

が得られます。この式は、$E[\psi]$ が二つの準位 E_0, E_1 を重み c_0^2, c_1^2 で平均した値（加重平均）であることを言っています。重みはどちらも 0 以上ですから、加重平均は低いほうの E_0 と高いほうの E_1 のあいだに収まり、E_0 を下回ることはありません。二つのおもりを棒に下げたとき、重心が低いほうのおもりより下に来ないのと同じです。式で確かめるなら、分子で $E_1 \geq E_0$ を使って

$$E[\psi] \geq \frac{c_0^2 E_0 + c_1^2 E_0}{c_0^2 + c_1^2} = E_0 \tag{6.5}$$

の一行で済みます。

固有関数が三つ以上あっても、話は変わりません。固有関数は **完全系** をなす（どんな関数もそれらの足し合わせで表せる）ので、どんな試行関数も $\psi = \sum_k c_k \psi_k$ と展開できます。分子を計算すると $\sum_j \sum_k c_j c_k E_k \int \psi_j \psi_k \, \mathrm{d}\tau$ という二重和になりますが、直交規格性 $\int \psi_j \psi_k \, \mathrm{d}\tau = \delta_{jk}$（$\delta_{jk}$ は $j = k$ のとき 1、$j \neq k$ のとき 0）によって $j \neq k$ の項はすべて消え、$j = k$ の項だけが残ります。分母も同様です。よって

$$E[\psi] = \frac{\sum_k c_k^2 E_k}{\sum_k c_k^2} \geq \frac{\sum_k c_k^2 E_0}{\sum_k c_k^2} = E_0 \tag{6.6}$$

結果の解釈 は二準位のときと同じです。$E[\psi]$ は準位 E_k を重み c_k^2 で平均した値で、平均されるすべての E_k が E_0 以上ですから、その加重平均も E_0 を下回れません。

すなわち

$$E[\psi] \geq E_0 \tag{6.7}$$

これが **変分原理** です。どんなにいい加減な試行関数を入れても、そのエネルギー期待値は必ず真の基底状態エネルギー E_0 以上になり、けっして下回ることはありません。等号が成り立つのは ψ が真の基底状態 ψ_0 そのものであるとき、すなわち c_0 以外の係数がすべて 0 のときだけです。加重平均が最下段より下がれないようすを、図 6-2 で重心の絵として見ておきましょう。

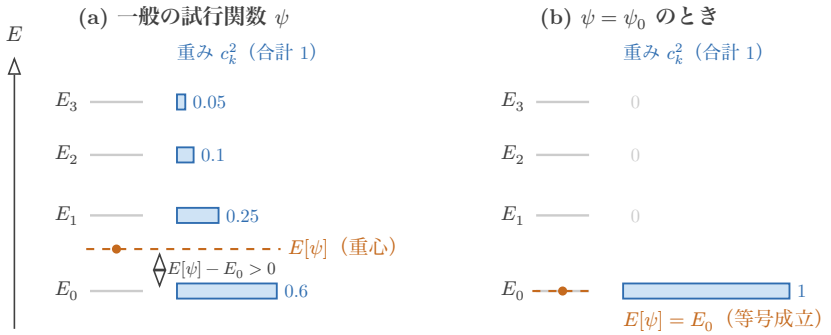


図 6-2　変分原理を「重心」として読む図です。試行関数 $\psi = \sum_k c_k \psi_k$ のエネルギー $E[\psi]$ は、固有準位 $E_0 < E_1 < \ldots$ を重み c_k^2（青の横棒の長さ。エネルギーではなく重みです）で平均した重心（橙の破線）にあたります。(a) 一般の試行関数では重みが複数の準位に分かれ、重心は最下段 E_0 より必ず上に来ます。(b) $\psi = \psi_0$ のときは重みが E_0 に集まり、重心が E_0 に一致します（等号成立）。

定義：変分原理

任意の試行関数 ψ について

$$E[\psi] = \frac{\int \psi \hat{H} \psi \, \mathrm{d}\tau}{\int \psi^2 \, \mathrm{d}\tau} \geq E_0 \tag{6.8}$$

が成り立ちます。試行関数のエネルギーは真の基底状態エネルギー E_0 を下回りません。ゆえに $E[\psi]$ が小さい試行関数ほど、真の基底状態エネルギーに近い「よい」近似です。

この原理の使い勝手のよさは、絶大です。真の答え E_0 を知らなくても、「エネルギーがより低い試行関数のほうが良い」という判定ができるからです。冒頭の計算機がやっていた「エネルギーの谷底探し」とは、図 6-1 のように係数（パラメータ）を動かして $E[\psi]$ のいちばん低い所を探すことでした。ここでの谷は、横軸が係数の割合の谷です。5.1 節や 2.3 節の結合の谷（横軸は核間距離）とは別のグラフで、6.3.1 節の構造最適化では、こちらの核間距離の谷のほうを探します。

よくある誤解

変分法で得たエネルギーは「真の値にどちらからも近づく近似」ではありません。変分原理により必ず真の値以上（$E[\psi] \geq E_0$）で、上からしか近づきません。したがって、二つの試行関数を比べたときは、エネルギーの低いほうが真の値に近く、基底状態エネルギーの近似として必ず良いほうです。真の値を知らなくても、この比較だけで優劣を判定できます。逆に、真の値 E_0 が分かっている系で E_0 より低いエネルギーが出たら、試行関数がうまいのではなく、計算の誤り（ハミルトニアンの取り違えなど）を疑います。

水素原子で確かめる：試行関数を改良していく

よくある誤解の箱の内容を、厳密に解ける水素原子で確かめます（個々の数値を覚える必要はありません。見てほしいのは、真の値に上から近づくことです）。試行関数を二通り置き、それぞれパラメータを動かしてエネルギーの谷底を探します（原子単位。1 ハートリー ＝ 27.2 eV）。

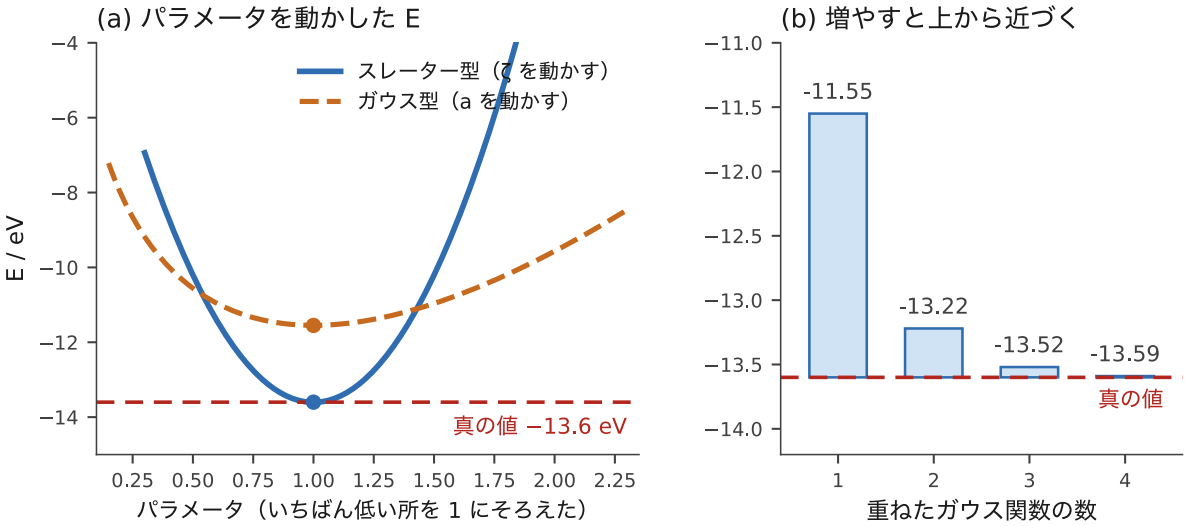


図 6-3　水素原子の試行関数とエネルギーです。(a) スレーター型 $e^{-\zeta r}$（青）とガウス型 e^{-ar^2}（橙）のエネルギーを、パラメータを動かして描いたもの。横軸は、それぞれの谷底の位置を 1 にそろえました。スレーター型の谷底は真の値 −13.6 eV（赤の破線）に一致し、ガウス型の谷底は −11.55 eV にとどまります。(b) ガウス関数を 1〜4 個重ねて最適化したときの最低のエネルギー。重ねるほど真の値に上から近づきます。

一つめはスレーター型 $\psi = e^{-\zeta r}$ です。エネルギーは $E(\zeta) = \zeta^2/2 - \zeta$ となり、谷底は $\zeta = 1$ で $E = -1/2$ ハートリー ＝ −13.6 eV です。このとき試行関数は厳密な 1s

そのものなので、真の値に一致します（等号の場合）。二つめはガウス型 $\psi = e^{-ar^2}$ です。$E(a) = 3a/2 - 2\sqrt{2a/\pi}$ の谷底は $a = 8/(9\pi)$ で $E = -4/(3\pi)$ ハートリー ≈ -11.55 eV にとどまり、真の値より上です（図 6-3 (a)）。ガウス関数は核の所が丸く、1s の尖りを表せないからです。

そこで、ガウス関数をいくつか重ねて、指数と係数をすべて最適化すると、重ねる数が 1・2・3・4 個で -11.55、-13.22、-13.52、-13.59 eV と下がっていきます（図 6-3 (b)）。真の値に上から近づき、どれも -13.6 eV を下回りません。量子化学計算のソフトが使う基底関数（STO-3G など）は、この「ガウス関数を重ねて 1s のような形を作る」考え方でできています。

6.2 LCAO から永年方程式へ：行列形式と固有値問題

求めたいもの は、図 6-1 の谷底を、試さずに一度で求める方法です。係数が 2 個なら曲線を 1 本描けば足りますが、原子軌道が N 個あれば N 個の係数を同時に動かすことになり、試して探すのは大変です。手がかりは谷底の形にあります。谷底では、c_A だけ、あるいは c_B だけを少し動かしても、E はほとんど変わりません。E の傾きが 0 なのです（5.1 節の波の傾き $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x$ ではなく、係数を動かしたときの E の傾きです）。山頂（図 6-1 の $c_A = -c_B$）でも、傾きは 0 です。この条件を式にしたものが永年方程式です。

前章の試行関数

$$\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B \tag{6.9}$$

を用意します。χ_A, χ_B は二つの原子軌道で、その形は固定し、私たちが動かせるパラメータは係数 c_A, c_B の二つだけです。**物理的な仮定** として、α, β, S は前章 5.4 節の三つの積分で、χ_A, χ_B は同じ種類の原子軌道とします（H_2 なら両方 H の $1s$）。

E を c_A, c_B の式に書いて、c_A で微分しても c_B で微分しても 0、とおくと、次の二本の連立一次方程式になります（ここでは結果だけを使い、式変形は節末の発展で追います）。

$$(\alpha - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0, \quad (\beta - ES)c_A + (\alpha - E)c_B = 0 \tag{6.10}$$

この二本を並べたものが **永年方程式** です。行列で書くと、その姿がはっきりします。

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{6.11}$$

結果の解釈。これは「係数ベクトル (c_A, c_B) に行列を掛けるとゼロになる」という連立一次方程式です。もし $c_A = c_B = 0$ なら波動関数が消えてしまい、意味をなしません。c_A, c_B がともにゼロでない解（自明でない解）をもつためには、係数行列の行列式がゼロでなければなりません。

理由は図で見られます。E を一つ決めると、二本の式はどちらも、横に c_A、縦に c_B をとった平面で、原点を通る直線になります（図 6-4）。二本がずれて交わるだけなら、両方を満たす点は原点（$c_A = c_B = 0$）しかありません。原点以外の点が両方を満たすのは、二本が重なるとき、つまり傾きが等しいときだけです。一本目の傾きは $-(\alpha - E)/(\beta - ES)$、二本目は $-(\beta - ES)/(\alpha - E)$ なので、等しいとおいて分母を払うと $(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$ になります。これを書く決まった形が行列式で、左上 × 右下 − 右上 × 左下です（行列の言葉では、行列式が 0 でなければ逆行列が作れ、$c_A = c_B = 0$ しか残りません。付録 A.3）。行列式を 0 とおく理由は、それが意味のある（0 でない）係数が存在するための条件だからです。その条件を満たす E だけが許されるので、結果として E が決まります。

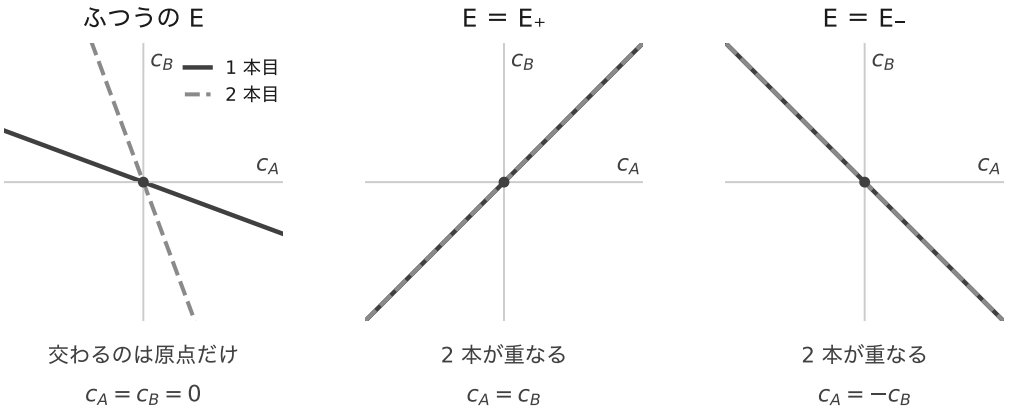


図 6-4　永年方程式の二本の式を、横に c_A、縦に c_B をとった平面に描いたものです（模式。墨の実線が一本目、灰の破線が二本目）。ふつうの E では二本は原点でしか交わらず、$E = E_+$ と $E = E_-$ のときだけ重なって、その直線上のどの点も解になります。

その条件、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \tag{6.12}$$

を **永年行列式**（secular determinant）と呼びます。行列式をゼロとおくと E についての方程式が得られ、それを解いて許されるエネルギー E が決まります。つまり LCAO の係数決定は、エネルギー E を固有値とする **固有値問題** に姿を変えたのです。行列 $H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$ と $S = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix}$ を使って、$\det(H - ES) = 0$ とも書きます（記号の S が、ここでは重なり積分を並べた行列の名前にもなります。付録 A.3）。

要点

LCAO の係数を変分原理で決めると、永年方程式 $\begin{pmatrix} \alpha-E & \beta-ES \\ \beta-ES & \alpha-E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$（固有値問題）になります。使い方は 3 段です。

① 永年行列式 $\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta-ES \\ \beta-ES & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$ を解いて、エネルギー E を出す
② その E を永年方程式に戻して、係数の比 $c_A : c_B$ を出す
③ 規格化 $\int \psi^2 \, \mathrm{d}\tau = 1$ で、係数の大きさを決める

原子軌道が N 個なら、行列式は N 行 N 列（$N \times N$）になり、エネルギーも分子軌道も N 個出ます。

この手続きは、原子軌道が二つの H_2 にとどまりません。次章の二原子分子（第 7 章）でも、ヒュッケル法（第 8 章）でも、骨格はまったく同じこの永年方程式です。本章で二次元の最小例を手で解ききっておけば、以降は行列のサイズが大きくなるだけだと分かります。

発展　永年方程式を導く：E を係数の式で書き、傾きを 0 とおく　試験の範囲外

本文の永年方程式を導きます。積分は前章 5.4 節の約束どおり、規格化 $\int \chi_A^2 \, \mathrm{d}\tau = \int \chi_B^2 \, \mathrm{d}\tau = 1$、重なり $\int \chi_A \chi_B \, \mathrm{d}\tau = S$（$0 < S < 1$）、クーロン積分 $\int \chi_A \hat{H} \chi_A \, \mathrm{d}\tau = \int \chi_B \hat{H} \chi_B \, \mathrm{d}\tau = \alpha$（負。$\chi_A, \chi_B$ は同じ種類の原子軌道なので等しい）、共鳴積分 $\int \chi_A \hat{H} \chi_B \, \mathrm{d}\tau = \beta$（二つの軌道が混ざる強さ。負で、混ざると下がる向き）とします。これらを使って $E[\psi]$ の分子 N と分母 D を書き下します。$\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ を入れると、どちらも四つの項に開けます。$(a+b)^2$ を面積で開くのと同じように、掛け算の表で開いたのが 図 6-5 です。

分子 N　（$\hat{H}$ をはさむ）

	$c_A\chi_A$	$c_B\chi_B$
$c_A\chi_A$	$c_A^2\,\alpha$	$c_Ac_B\,\beta$
$c_B\chi_B$	$c_Bc_A\,\beta$	$c_B^2\,\alpha$

分母 D　（$\hat{H}$ なし）

	$c_A\chi_A$	$c_B\chi_B$
$c_A\chi_A$	$c_A^2\cdot 1$	$c_Ac_B\,S$
$c_B\chi_B$	$c_Bc_A\,S$	$c_B^2\cdot 1$

図 6-5　$\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ を $E[\psi]$ の分子 N（左、$\hat{H}$ をはさむ）と分母 D（右）に入れて、掛け算の表で開いたものです。灰の 2 マスは同じ値なので、まとめて 2 倍になります。

灰の 2 マスが同じ値なのは、$\int \chi_B\hat{H}\chi_A\,\mathrm{d}\tau = \int \chi_A\hat{H}\chi_B\,\mathrm{d}\tau$ だからです（$\hat{H}$ はどちらの関数に作用させても同じ積分を与える対称な演算子です）。四つのマスを足すと

$$
\begin{aligned}
N &= \int \psi\hat{H}\psi\,\mathrm{d}\tau = c_A^2\alpha + c_B^2\alpha + 2c_Ac_B\beta \\
D &= \int \psi^2\,\mathrm{d}\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS
\end{aligned}
\tag{6.13}
$$

で、$E = N/D$ が二つの変数 c_A, c_B の関数になりました。
次に、谷底の条件を式にします。その前に、「谷底では E の傾きが 0」を図で見ておきます。c_B を 1 に止めて c_A だけを動かすと、$E = N/D$ は 図 6-6 のような曲線になります。谷底（$c_A = 1$、ψ_+）でも山頂（$c_A = -1$、ψ_-）でも接線は水平で、その所では c_A を少し動かしても E は変わりません。この性質を使います。

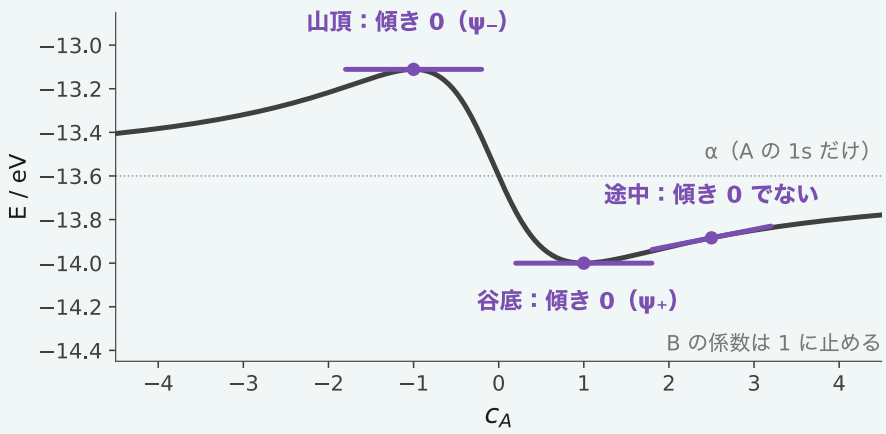


図 6-6　$c_B = 1$ に止め、c_A だけを動かしたときの $E(c_A) = N/D$ です（$\alpha = -13.6$ eV、$\beta = -1.8$ eV、$S = 0.10$。6.3 節の例題と同じ値）。紫の線は接線です。谷底 $c_A = 1$（ψ_+、$E = -14.0$ eV）と山頂 $c_A = -1$（ψ_-、-13.1 eV）では接線が水平（傾き 0）で、途中の $c_A = 2.5$ では傾いています。c_A を大きくすると A の $1s$ だけに近づき、E は α に近づきます。

$N = ED$ はどの c_A でも成り立つので、両辺を c_A で微分しても等しくなります。ここで記号 ∂（ラウンド）を使います。$\partial N/\partial c_A$ は「c_B を止めて、c_A だけを少し動かしたときの N の傾き」で、**偏微分** と呼びます（付録 A.3）。右辺は E と D の積なので、積の微分で

$$\frac{\partial N}{\partial c_A} = \frac{\partial E}{\partial c_A} D + E \frac{\partial D}{\partial c_A} \tag{6.14}$$

です。E の谷底（山頂も）では E の傾き $\partial E/\partial c_A$ が 0 なので、第 1 項が消えて $\partial N/\partial c_A = E\,\partial D/\partial c_A$ が残ります。N と D を項ごとに微分すると（$c_A^2 \to 2c_A$、$c_A c_B \to c_B$、$c_B^2 \to 0$）、$\partial N/\partial c_A = 2(c_A\alpha + c_B\beta)$、$\partial D/\partial c_A = 2(c_A + c_B S)$ です。これを入れて 2 で割ると

$$c_A\alpha + c_B\beta = E(c_A + c_B S) \tag{6.15}$$

右辺を左辺へ移し、c_A の項と c_B の項にくくると、本文の一本目 $(\alpha - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$ が出ます。同じことを c_B で行うと、A と B を入れ替えた対称な式、本文の二本目が出ます。

6.3　H_2：結合性/反結合性軌道 $E_\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$、$\sigma/\sigma^*$

求めたいもの は、H_2 の許されるエネルギー E と、それに対応する分子軌道です。**物理的な仮定** は前節と同じく、α, β, S は前章 5.4 節の三つの積分で、χ_A, χ_B は同じ種類の原子軌道です。永年行列式をゼロとおいて、E を求めます。

式変形。長い式に名前を付けて、$X = \alpha - E$、$Y = \beta - ES$ とおきます（手順 ①）。前節のとおり、2×2 の行列式は 左上 × 右下 − 右上 × 左下 なので、永年行列式の条件は $X^2 - Y^2 = 0$、すなわち

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0 \tag{6.16}$$

となります。左辺は $X^2 - Y^2 = (X + Y)(X - Y)$ と因数分解できて、

$$(X + Y)(X - Y) = [(\alpha - E) + (\beta - ES)] \cdot [(\alpha - E) - (\beta - ES)] = 0 \tag{6.17}$$

二つの因数のどちらかがゼロであればよいので、二通りの E が出ます。第一の因数 $(\alpha - E) + (\beta - ES) = 0$ を E について解くと上の行、第二の因数 $(\alpha - E) - (\beta - ES) = 0$ からは下の行が出ます。

$$\begin{aligned} \alpha + \beta = E(1 + S) \quad &\Rightarrow \quad E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \\ \alpha - \beta = E(1 - S) \quad &\Rightarrow \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \end{aligned} \tag{6.18}$$

こうして、二つの原子軌道から二つの分子軌道のエネルギーが得られました。

要点

H_2 の分子軌道エネルギー：

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \tag{6.19}$$

$\alpha < 0, \beta < 0, 0 < S < 1$ のもとで、E_+ は α より低く（安定）、E_- は α より高く（不安定）なります。これは $|\beta| > S|\alpha|$ のときに成り立ち、通常の結合距離では満たされます。

結果の解釈。α と β はともに負の量、S は 0 と 1 のあいだの正の量でした。この符号を頭に入れて二つのエネルギーを読みます。E_+ は、分数の上（分子）で α に β（負）を足し、分母 $1+S$（1 より大）で割った値なので、$|\beta| > S|\alpha|$ のとき、もとの原子軌道のエネルギー α より下がります。逆に E_- は β を引いて $1-S$（1 より小）で割るので、α より上がります。さらに、下がり幅と上がり幅を書き下すと $\alpha - E_+ = (S\alpha - \beta)/(1+S)$、$E_- - \alpha = (S\alpha - \beta)/(1-S)$ となり、両者の分数の上は共通の $S\alpha - \beta > 0$ で、違いは分母の $1-S < 1+S$ だけです。分母が小さいぶん、反結合側の持ち上がり（$E_- - \alpha$）は、結合側の下がり（$\alpha - E_+$）よりも大きくなります。この「反結合性軌道は結合性軌道より強く押し上げられる」という非対称は、以降の分子軌道論でくり返し効いてくる重要な事実です。

条件 $|\beta| > S|\alpha|$ が成り立たないとどうなるかを、図 6-7 に描きました。たとえば $\alpha = -13.6$ eV、$S = 0.10$ のまま $\beta = -1.0$ eV にすると、$S\alpha - \beta = -0.36$ eV が負になり、$E_+ = -14.6/1.10 \approx -13.27$ eV は α より上に来ます。このとき $E_- = -12.6/0.90 = -14.0$ eV のほうが α より下に来て、上下が入れ替わります。下がり幅 $\alpha - E_+$ と上がり幅 $E_- - \alpha$ は分数の上が共通の $S\alpha - \beta$ なので、その符号が変わると、二つがそろって入れ替わるのです。実際の分子の結合距離では $|\beta|$ が十分に大きく、この条件は満たされています。なお、エネルギーの 0 をずらしても（$\alpha \to \alpha + c$、$\beta \to \beta + cS$）$S\alpha - \beta$ は変わらないので、下がり幅と上がり幅は 0 の取り方によらない物理の量です。

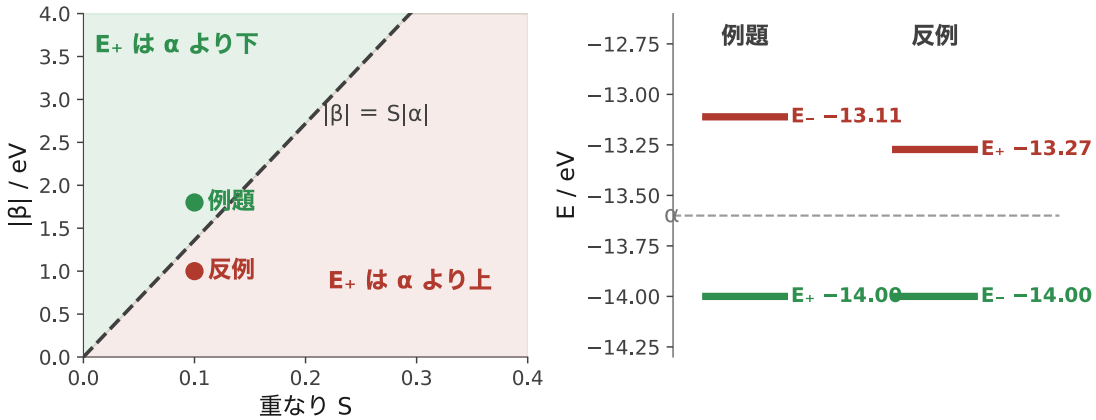


図 6-7　E_+ が α より下に来る条件です（$\alpha = -13.6$ eV）。左：横に重なり S、縦に $|\beta|$ をとった平面で、破線 $|\beta| = S|\alpha|$ より上（緑）なら E_+ は α より下、下（赤）なら上です。点は例題の値（$\beta = -1.8$ eV、$S = 0.10$）と、条件を満たさない例（$\beta = -1.0$ eV）。右：二つの場合の準位 $E_\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$。条件を満たさない例では、$E_+$ が α より上に、E_- が下に来ます。

それぞれのエネルギーに対応する係数を求めましょう（手順 ②）。永年方程式の一本目は、名前を使うと $Xc_A + Yc_B = 0$ です。E_+ は $X + Y = 0$、つまり $Y = -X$ から出たので、一本目は $Xc_A - Xc_B = X(c_A - c_B) = 0$ になります。E_+ は α と違うので $X \neq 0$ で、かっこの中が 0、すなわち $c_A = c_B$ です（両軌道が同位相で同じ重みで足し合わされる）。二本目を使っても同じ式が出ます。$E = E_+$ では二本の直線が重なっているからです（図 6-4）。

決まるのは比だけです。ψ を何倍しても、$E[\psi]$ の分子と分母が同じ倍率で変わり、E は変わらないからです。大きさは規格化で決めます（手順 ③）。係数の平面で見ると、永年方程式が決めるのは原点を通る直線（向き）で、規格化の線との交点で大きさが一つに決まります（図 6-8）。$c_A = c_B = c$ とおくと、$\psi^2 = c^2\left(\chi_A^2 + 2\chi_A\chi_B + \chi_B^2\right)$ の三つの項の積分は $1 \cdot 2S \cdot 1$ なので、規格化 $\int \psi^2 \,\mathrm{d}\tau = c^2(1 + 2S + 1) = 2c^2(1 + S) = 1$ から

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\chi_A + \chi_B) \tag{6.20}$$

一方 E_- は $X - Y = 0$、つまり $Y = X$ から出たので、$X(c_A + c_B) = 0$ で $c_A = -c_B$（逆位相）となり、

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\chi_A - \chi_B) \tag{6.21}$$

が出ます。ψ_+ は二つの 1s 軌道を足し合わせた **結合性軌道**で、二核のあいだで波が強め合い、そこに電子密度がたまります。電子が二核にまたがって広がる（非局在化する）ことで運動エネルギーが下がり、結合が生まれます（第 5 章）。核間に電子がたまるのはその結果であって、静電引力だけで結合を語れないことは前章で確かめたとおりです。ψ_- は二つを引き算した **反結合性軌道**で、核間のちょうど中央に節（波動関数がゼロになる面）があり、そこでは電子が見つかりません。核間の電子密度が抜けるため、二核はむしろ反発します。

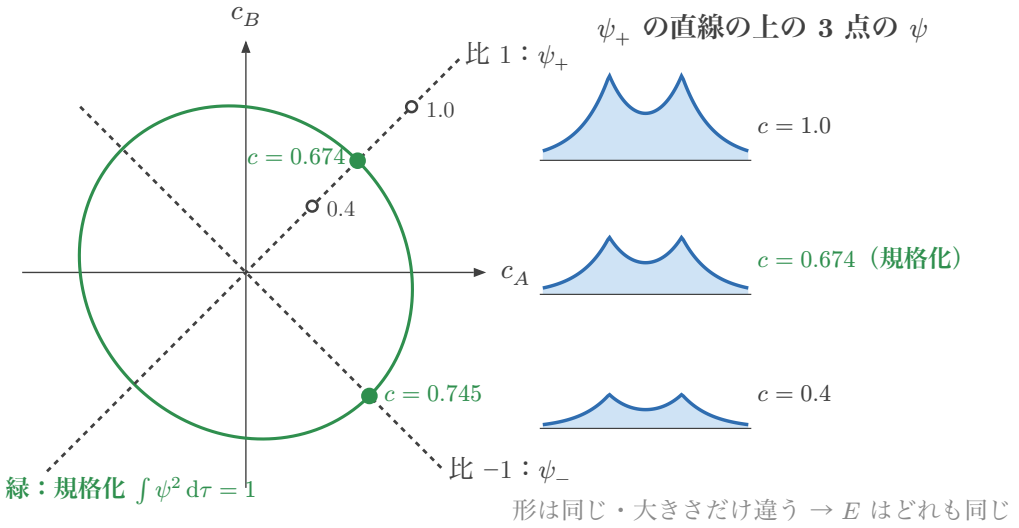


図 6-8　係数の平面（横 c_A、縦 c_B）で見た、比と規格化です。永年方程式が決めるのは向きだけで、ψ_+ は比 1 の直線、ψ_- は比 -1 の直線（破線）の上のどの点でも同じ E です。右は ψ_+ の直線の上の 3 点の ψ で、形は同じで大きさだけが違います。規格化 $c_A^2 + c_B^2 + 2Sc_Ac_B = 1$（緑の楕円、$S = 0.10$。この節の例題と同じ値）との交点で大きさが一つに決まり、ψ_+ は $c = 1/\sqrt{2(1+S)} \approx 0.674$、$\psi_-$ は $1/\sqrt{2(1-S)} \approx 0.745$ です。

変分法は「エネルギーを最小にする」原理なのに、エネルギーの高い ψ_- まで解として出てくるのは、E の傾きが 0 という条件が谷底だけでなく山頂（図 6-1 の $c_A = -c_B$）でも成り立つからです。谷底が結合性軌道 ψ_+、山頂が反結合性軌道 ψ_- にあたります（S を入れた形は節末の発展で）。

これらの軌道は、結合軸のまわりに回しても形が変わらない円筒対称をもちます。この対称性をもつ分子軌道を σ 軌道と呼び、結合性のものを σ、反結合性のものを σ^*（シグマ・スター）と書きます（図 6-9）。H_2 の 2 個の電子は、パウリの原理（第 4 章）に従って上下スピンで最も低い σ 軌道に収まり、σ^* は空のままです。結合性軌道に 2 電子が入り反結合性軌道が空。これが「H_2 が安定な分子として存在する」ことの、分子軌道による説明です。

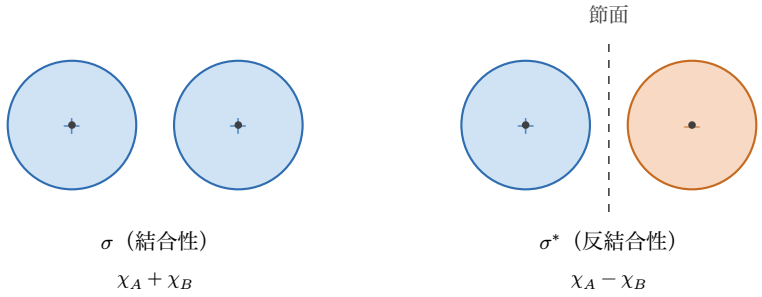


図 6-9　結合性軌道 σ と反結合性軌道 σ^* の位相です。σ（左）は二つの原子軌道が同位相（ともに青）で強め合い、核間に電子密度がたまります。σ^*（右）は逆位相（青と橙）で、核間中央に節面（破線）ができ、そこでは電子が見つかりません。

H_2 と He_2：全電子エネルギーで比べる

反結合側の持ち上がりが大きいという非対称が効くのは、反結合性軌道にも電子が入るときです。分子全体の得失を、電子の入った軌道のエネルギーの和（全電子エネルギー）で見積もります。電子どうし・核どうしの反発は入れない、いちばん単純な見積もりです。H_2 では 2 個とも σ に入るので $2E_+$ で、ばらばらの原子の 2α より低くなります。ヘリウムは電子を 2 個ずつ持ち寄るので、He_2 の電子は 4 個です。σ には 2 個までしか入れないので（パウリの原理）、残りの 2 個は σ^* に入り、全電子エネルギーは $2E_+ + 2E_-$ です。下がり幅と上がり幅が等しければ差し引き 0 ですが、上がり幅のほうが大きいので、He_2 はばらばらの 4α より高くなり、安定な分子をつくれません（図 6-10。数は本章の例題で確かめます）。

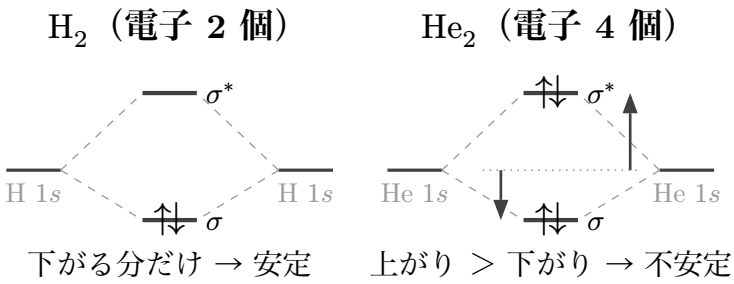


図 6-10　H_2（電子 2 個、左）と He_2（電子 4 個、右）の MO ダイアグラムです（模式。$S > 0$）。どちらも原子の $1s$ 二つから σ と σ^* ができます。H_2 は電子が σ だけに入るので下がる分だけが残り、He_2 は σ^* にも 2 個入って、上がり幅が下がり幅を上回るので不安定です。

発展　谷と山：反結合性軌道も解になる理由、箱で見る安定化　試験の範囲外

係数の向きを動かして、谷と山を見る

E の傾きが 0 という条件が谷底と山頂の両方を拾うようすは、係数の向きを一つの角度で表すと、図に描けます。エネルギーは係数の比 c_B/c_A だけで決まり、大きさは規格化で消えるので、$c_A = \cos\theta$、$c_B = \sin\theta$ と置いて向きだけを動かします。これを $E(c_A, c_B)$ の式に入れると、$c_A^2 + c_B^2 = 1$、$2c_Ac_B = \sin 2\theta$ から

$$E(\theta) = \frac{\alpha + \beta \sin 2\theta}{1 + S \sin 2\theta} \tag{6.22}$$

となります。$E_+ < \alpha$ の条件 $|\beta| > S|\alpha|$ のもとでは、E は $\sin 2\theta$ が大きいほど低くなるので、$\sin 2\theta = 1$ の $\theta = 45°$（$c_A = c_B$）で谷底、$\sin 2\theta = -1$ の $\theta = 135°$（$c_A = -c_B$）で山頂になり、それぞれの値は E_+ と E_- に一致します（図 6-11）。

$E_+ < \alpha$ を、広がる箱で見る

もし電子が二つの H で別々に閉じ込められていたら、それぞれ長さ有限の「箱」に押し込められた状態に近く、運動エネルギーは高いままです。ところが結合性軌道を作ると、電子は二核にまたがるより広い空間に非局在化でき、実効的な「箱」が広がって運動エネルギーが下がります（第 2 章 の $E \propto 1/L^2$、第 5 章 の非局在化）。永年方程式が与える $E_+ < \alpha$ は、この非局在化による安定化を、β という一つの積分の形で表したものです。

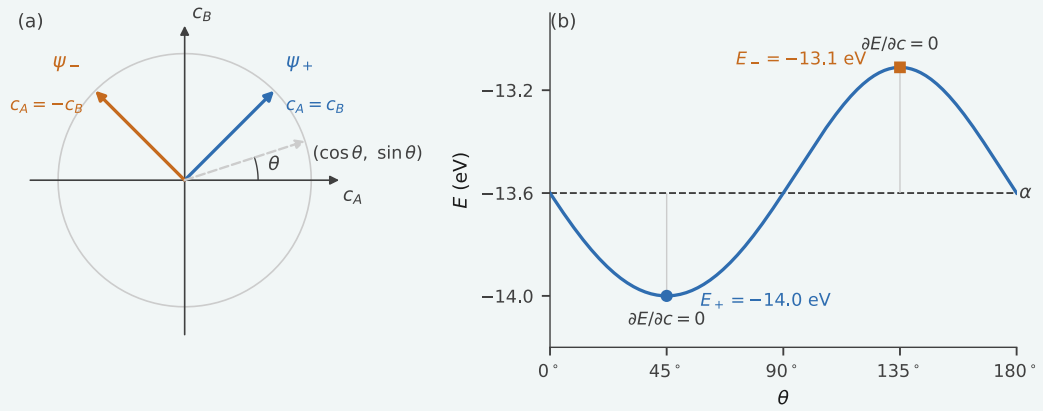


図 6-11　永年方程式は E の谷と山を同時に拾います。全体の符号を除いた向きを見るので θ は 0° から 180° で十分です。(a) (c_A, c_B) 平面の単位円上で、$\theta = 45°$（$c_A = c_B$、青）が ψ_+、$\theta = 135°$（$c_A = -c_B$、橙）が ψ_-、灰の破線は一般の試行方向です。(b) $E(\theta) = (\alpha + \beta \sin 2\theta)/(1 + S \sin 2\theta)$ を、例題と同じ $\alpha = -13.6$ eV、$\beta = -1.8$ eV、$S = 0.10$ で描きました。停留条件は $\theta = 45°$ の谷底（$E_+ \approx -14.0$ eV）だけでなく $\theta = 135°$ の山頂（$E_- \approx -13.1$ eV）も拾い、山頂が反結合性軌道になります。α（灰破線）からの下がり幅より上がり幅が大きいのは S のためです。

6.3.1　実応用：谷底探しとしての構造最適化

変分原理は、教科書の中だけの話ではありません。分子設計や材料開発で日常的に使われる量子化学計算ソフトの心臓部が、まさにこの原理で動いています。実際の計算では、試行関数にずっと多くのパラメータ（基底関数の係数）を仕込み、それらを一斉に調整して $E[\psi]$ を最小化します。変分原理が「エネルギーは下からは近づけない」と保証してくれるおかげで、$E[\psi]$ を下げれば下げるほど良い波動関数だと安心して最適化を進められます。もしこの下限の保証がなければ、際限なく低いエネルギーの偽の解に落ち込んでしまい、計算は指針を失います。

さらに、原子核の位置そのものを変数にして全エネルギーを最小化すれば、分子の安定な形（平衡構造）が求まります。これが **構造最適化** です。第 1 章で「構造最適化とはエネルギーの谷底探しである」と述べたこと（第 1 章）は、この変分原理の言い換えでした。新しい色素や有機半導体を設計するとき、研究者はまず計算機に構造を最適化させ、続いて分子軌道のエネルギーと形を眺めます。その基礎にあるのが、本章で手を動かして導いた永年方程式です。

6.3.2 多電子分子へ：ハートリー・フォック法と自己無撞着場（発展）

この節は発展です。計算ソフトの中で何が起きているかを知りたい人向けで、第 7 章以降を読むのに必須ではありません。初読では飛ばして、この節の後の例題（H_2 の数値計算）へ進んでください。

本章の H_2 では、電子 1 個の準位 $E_\pm$ を求め、そこに電子を 2 個詰めるだけで考えました。2 個の電子どうしの反発は、式に入れていません。電子が何十個もある実際の分子で、計算ソフトは何をしているのでしょうか。答えは、第 4 章の軌道近似と本章の変分法を組み合わせた **ハートリー・フォック法**（Hartree–Fock method, HF）です。第 14 章で計算ソフトを使うときの出発点になるので、考え方だけをここで押さえておきます。

求めたいもの は、多電子分子の各電子が入る分子軌道 $\psi_1, \psi_2, \ldots$ と、そのエネルギーです。**物理的な仮定** は第 4 章と同じ軌道近似で、各電子は「核＋他の電子がつくる平均場」の中を独立に動くとみなします（第 4 章）。ただし第 4 章では平均場 V_{rep} を天下りに置いたままでした。ここで変分原理を使うと、平均場そのものを「エネルギーが最低になるように」決める、という指針が得られます。

手続きは **くり返し** になります。①まず適当な分子軌道の組（たとえば本章の LCAO で作った軌道）を仮に置きます。②その軌道に電子を詰めて電子の分布を求め、各電子が感じる平均場 V_{rep} を計算します。③その平均場を入れた 1 電子のハミルトニアンで永年方程式を解き直し、新しい軌道の組を得ます。④新しい軌道から平均場を作り直すと、ふつう②で使った平均場とは少し違うので、②〜③をくり返します。軌道と平均場が互いに矛盾しなくなったところ、すなわち「その軌道が作る平均場から、同じ軌道が返ってくる」状態で計算を止めます。この状態を **自己無撞着場**（self-consistent field, SCF）と呼び、このくり返し計算を SCF 計算と呼びます（図 6-12）。計算ソフトが「SCF converged」と表示するのは、この一致に達した合図です。

もう一つ、第 4 章のパウリの原理も式の中に組み込まれています。軌道近似の $\Psi \approx \chi_1\chi_2\cdots$ という単純な積は、電子 1 と電子 2 を入れ替えても符号が変わりません。ところが電子は互いに区別できない粒子で、その波動関数は二つの電子を入れ替えると **符号が反転する**（反対称）ことが要請されます。この反対称性を満たすように積の項を符号つきで足し合わせたものが **スレーター行列式**（Slater determinant）で、同じ軌道に同じスピンの電子を 2 個入れると行列式が 0 になって消えます。パウリ

の原理は、この形の中に自動的に含まれているのです。ハートリー・フォック法は、スレーター行列式を試行関数として変分原理を適用した方法だと言えます。

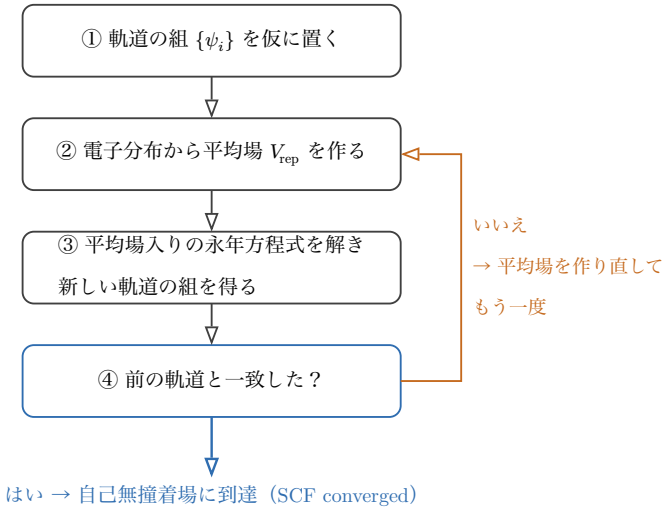


図 6-12　ハートリー・フォック法の反復（SCF 計算）の流れです。仮に置いた軌道の組から平均場 V_{rep} を作り、その平均場を入れた永年方程式を解いて新しい軌道を得ます。前の軌道と一致しなければ（橙）平均場を作り直してもう一度、一致すれば（青）自己無撞着場に達したとして計算を止めます。

このくり返しを、いちばん小さな例で見ておきましょう。ヘリウム原子の 2 個の電子を、同じ $1s$ 型の軌道 $e^{-\zeta r}$ に入れ、軌道の縮み具合 ζ だけを選ぶ模型です（原子単位）。0 回目は平均場なし、つまりもう 1 個の電子を無視して $\zeta = 2$（$\mathrm{He^+}$ の $1s$）から始めます。1 回のくり返しでは、前の回の軌道がつくる電子の雲を平均場とみなし、もう 1 個の電子のエネルギー

$$f(\zeta) = \frac{\zeta^2}{2} - 2\zeta + J\!\left(\zeta, \zeta_{\text{前}}\right), \quad J(a,b) = \frac{ab\left(a^2 + 3ab + b^2\right)}{(a+b)^3} \tag{6.23}$$

がいちばん低くなる ζ を選び直します（J は二つの $1s$ 型の雲どうしの反発の平均）。ζ は $2 \to 1.600 \to 1.713 \to 1.680 \to 1.690 \to \cdots$ と行き来しながら、$\zeta = 27/16 = 1.6875$、全エネルギー $E = \zeta^2 - 4\zeta + (5/8)\zeta \approx -77.49$ eV に落ち着きます（図 6-13）。1 回目に軌道が広がるのは、もう 1 個の電子が核の電荷を一部隠すからで、2 回目は広がった雲の平均場が弱いぶん、今度は縮みます。軌道と平均場が互いに一致したところが自己無撞着場です。-77.49 eV は軌道の形を $e^{-\zeta r}$ に限った値で、関数を増やすとハートリー・フォック極限 -77.87 eV まで下がります。真の値 -79.0 eV との差 1.1 eV が、平均場に均したぶん取りこぼす電子相関です。

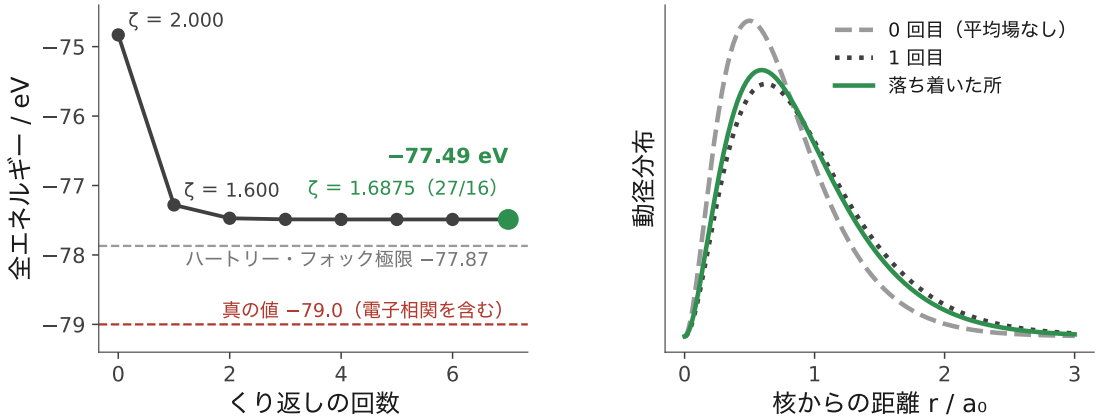


図 6-13　ヘリウム原子の SCF の模型です。左：くり返しごとの全エネルギー。平均場なしの $\zeta = 2$ から始めて、行き来しながら $\zeta = 27/16$、−77.49 eV（緑）に落ち着きます。灰の破線はハートリー・フォック極限（−77.87 eV）、赤の破線は電子相関を含む真の値（−79.0 eV）です。右：軌道の動径分布 $4\pi r^2\psi^2$ の、0 回目（灰の破線）・1 回目（点線）・落ち着いた所（緑）。

要点

ハートリー・フォック法 ＝ 軌道近似（第 4 章）＋ 変分原理（本章）。各電子は他の電子の平均場の中を動くとし、「軌道 → 平均場 → 軌道」のくり返しで両者が一致する自己無撞着場（SCF）を求めます。パウリの原理はスレーター行列式の形に組み込まれています。平均場に均したぶん取りこぼす電子相関（第 4 章）を補うのが、第 14 章で触れる密度汎関数法などの発展です。

計算ソフトの中では、この SCF の一回一回が、本章の永年方程式を大きな行列で解く操作です。基底関数（原子軌道の役をする関数）を増やせば行列は大きくなり、変分原理により結果は必ず上から下がっていきます。ただし行き着く先は、平均場の近似のもとでいちばん低い値（ハートリー・フォック極限）で、真の値ではありません。その差が、平均場に均したぶん取りこぼした電子相関です。そして、変分法と並ぶもう一つの近似法が **摂動法** で、こちらは「解けている問題に小さなずれを加えたとき、エネルギーがどれだけ動くか」を見積もります（付録 A.3 の二準位問題）。第 II 部で置換基の効果や反応の起こりやすさを読むときの式は、この摂動法の考え方から来ています。

例題：$\mathrm{H_2}$ の結合性・反結合性軌道のエネルギーと係数、$\mathrm{He_2}$ との比較

$\mathrm{H_2}$ について、$\alpha = -13.6$ eV、$\beta = -1.8$ eV、$S = 0.10$ とします（値は説明のための概数で、第 5 章の例題とは別の値を使っています）。結合性軌道 E_+ と反結合性軌道 E_- のエネルギーを求め、α からの下がり幅と上がり幅を比べましょう。続いて、規格化した係数を求め、同じ値で $\mathrm{He_2}$ も見積もります。

まず、結合性軌道は $E_+ = (\alpha+\beta)/(1+S)$ に、反結合性軌道は $E_- = (\alpha-\beta)/(1-S)$ に代入します。

$$
\begin{aligned}
E_+ &= \frac{-13.6 + (-1.8)}{1 + 0.10} = \frac{-15.4}{1.10} \approx -14.0 \ \mathrm{eV} \\
E_- &= \frac{-13.6 - (-1.8)}{1 - 0.10} = \frac{-11.8}{0.90} \approx -13.1 \ \mathrm{eV}
\end{aligned}
\tag{6.24}
$$

続いて、下がり幅と上がり幅を比べます。もとの原子軌道 $\alpha = -13.6$ eV を基準にすると、

$$
\alpha - E_+ \approx 0.4 \ \mathrm{eV} \quad (\text{下がり}), \quad E_- - \alpha \approx 0.5 \ \mathrm{eV} \quad (\text{上がり})
\tag{6.25}
$$

となり、反結合側の持ち上がり（0.5 eV）が結合側の下がり（0.4 eV）より大きいことが数値でも確かめられます。これは分母の $1 - S < 1 + S$ から来る非対称です。 $\mathrm{H_2}$ の 2 電子はともに E_+ に入るので、原子 2 個ばらばらのとき（2α）より $2(\alpha - E_+) \approx 0.8$ eV だけ安定化し、分子として存在できます。ただし、この 0.8 eV は概数から出した値で、核どうし・電子どうしの反発が入っていないので、実測の結合エネルギー（約 4.5 eV、第 5 章）とは比べられません。

次に、係数を求めます。$c = 1/\sqrt{2(1 \pm S)}$ から、ψ_+ は $1/\sqrt{2.2} \approx 0.674$、$\psi_-$ は $1/\sqrt{1.8} \approx 0.745$ です（$\psi_+ \approx 0.674(\chi_A + \chi_B)$、$\psi_- \approx 0.745(\chi_A - \chi_B)$）。

最後に、同じ値で $\mathrm{He_2}$（電子 4 個）を見積もります。小数第 2 位まで残すと $E_+ = -14.00$ eV、$E_- = -13.11$ eV です。$2E_+ + 2E_- \approx 2(-14.00) + 2(-13.11) = -54.22$ eV で、ばらばらの $4\alpha = -54.4$ eV より約 0.18 eV 高くなります。上がり幅（約 0.49 eV）が下がり幅（約 0.40 eV）より大きいためで、$\mathrm{He_2}$ は安定な分子をつくれません。

まとめ

変分原理 → 永年方程式 → H_2 の σ/σ^*、という流れが本章の芯です。任意の試行関数のエネルギーは真の基底状態を下回らない（$E[\psi] \geq E_0$）ので、エネルギーを最小にする係数を選べば最良の近似が得られます。LCAO の係数を変分で決めると永年方程式（固有値問題）になり、永年行列式 $= 0$ → E → 係数の比 → 規格化 の手順で解きます。H_2 を解くと $E_\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$、すなわち結合性 σ と反結合性 σ^* が得られます。反結合側の持ち上がりは結合側の下がりより大きく、H_2 と He_2 の全電子エネルギーの比べから、これが He_2 を不安定にすることを見ました。同じ永年方程式が、行列を大きくするだけで次章の二原子分子（第 7 章）やヒュッケル法（第 8 章）に使えます。（発展 6.3.2 節）多電子分子では、軌道近似と変分原理を合わせたハートリー・フォック法が「軌道 → 平均場 → 軌道」のくり返しで自己無撞着場（SCF）を求めており、これが計算ソフトの出発点です。

章末問題

概念確認

1. 変分原理 $E[\psi] \geq E_0$ は何を保証していますか。二つの試行関数のうち、どちらがより良い近似かを判定する基準とあわせて、一言で説明してください。
2. 永年方程式が「自明でない解をもつ条件」として永年行列式をゼロとおくのはなぜですか。 $c_A = c_B = 0$ という解が使えない理由に触れて述べてください。
3. 結合性軌道 σ と反結合性軌道 σ^* の違いを、核間の電子密度と節の有無の言葉で説明してください。

図示

1. H_2 のエネルギー準位図を描いてください。左右に H 1s（α）、中央に σ（E_+）と σ^*（E_-）を配置し、2 個の電子を書き入れ、下がり幅より上がり幅が大きいことが分かるように描いてください。
2. $\psi_+ = \chi_A + \chi_B$ と $\psi_- = \chi_A - \chi_B$ の位相（符号）を色分けして描き、ψ_- の節面がどこにあるかを示してください。

数理演習

1. 試行関数を固有関数で展開し、$E[\psi] = \left(\sum_k c_k^2 E_k\right) / \left(\sum_k c_k^2\right) \geq E_0$ を自分の手で導いてください。等号が成り立つのはどんなときですか。
2. （発展）$\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$ の $E[\psi]$ を c_A, c_B で偏微分してゼロとおき、永年方程式 $(\alpha - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$ などが出る過程を再現してください。
3. 永年行列式 $(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$ を因数分解して、 $E_\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ を導いてください。
4. E_+ を永年方程式に代入して $c_A = c_B$ を、E_- から $c_A = -c_B$ を確かめ、規格化された $\psi_\pm$ を書き下してください。
5. $\alpha = -13.6$ eV、$\beta = -1.8$ eV、$S = 0$（重なりを無視）のとき $E_\pm$ を計算し、$S = 0.10$ の場合（例題）と比べて、S が非対称にどう効くかを述べてください。
6. 等核二原子で $\alpha = -17.0$ eV、$\beta = -6.0$ eV、$S = 0.30$ とします。(a) E_+ と E_- を求め、α からの下がり幅と上がり幅を比べてください。(b) ψ_+ と ψ_- の規格化された係数 c_A を求めてください。(c) 電子を 2 個入れたとき、4 個入れたときの全電子エネルギーは、ばらばらの原子（電子がすべて α）より何 eV 安定、または不安定ですか。

応用・説明

1. 量子化学計算ソフトが行う「構造最適化」が、変分原理でいう何に対応するかを説明してください（第 1 章 の「エネルギーの谷底探し」と結びつけて）。
2. 共鳴積分 β が結合の安定化にどう効くかを、$E_+ = (\alpha + \beta)/(1 + S)$ を使って説明してください。$\beta = 0$ ならどうなりますか。
3. $\mathrm{He_2}$ が安定な分子をつくれない理由を、σ と σ^* の両方に電子が入ることと、反結合側の持ち上がりの大きさを使って説明してください。
4. （発展）ハートリー・フォック法の SCF 計算が「くり返し」になるのはなぜですか。軌道と平均場の関係に触れて説明し、計算ソフトの「SCF converged」が何を意味するかを述べてください。
5. ヘリウム原子の基底状態のエネルギーは、いちばん良い軌道の積で -77.9 eV、相関の因子を入れた試行関数で約 -78.7 eV、実測は -79.0 eV です（第 4 章の発展）。(a) どちらの試行関数が良い近似かを、変分原理で説明してください。(b)「別の試行関数で -79.4 eV を得た」という報告を、どう判断しますか。

7

第 7 章

二原子分子の MO ダイアグラム

私たちが吸う空気の約 2 割は酸素分子 O_2 です。この身近な分子には、じつは古典的な結合の絵では説明できない不思議な性質があります。液体酸素を強い磁石のあいだに注ぐと、磁石にひっかかって橋のように留まるのです（図 7-5）。液体窒素では起こらないこの現象は、O_2 が磁石に引き寄せられる **常磁性**（paramagnetic）、すなわち分子の中に対をなさない電子（不対電子）をもっていることを意味します。ところが、高校で習う「O == O の二重結合」の絵では、電子はすべてきれいに対になっていて、不対電子はどこにもありません。ルイス構造は O_2 の常磁性を説明できないのです。

この謎を自然に解くのが、本章で組み立てる **分子軌道（MO）ダイアグラム** です。前章（第 6 章）では、変分法と永年方程式を使って、最小の分子 H_2 の結合性軌道と反結合性軌道 $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ を導きました。本章ではその方法を、実在の二原子分子（等核の N_2・O_2、異核の CO・HF）へ広げます。原子軌道を積み上げて分子の準位図を描くと、結合の強さ（結合次数）も、磁性も、そして結合の偏り（極性）も、一枚の図から読めるようになります。

この章のねらい

前章の変分・永年方程式を実在の二原子分子へ適用します。本章の学習項目は三つです。

- **等核二原子（N_2・O_2）**：原子軌道からの MO の組み立て・軌道順序・結合次数を学び、ここで HOMO と LUMO を命名します。O_2 の常磁性が MO 図から自然に出ることを確かめます。
- **異核二原子（CO・HF）**：対角項（クーロン積分）の差が軌道係数の偏り、すなわち結合の極性を生む仕組みを読み取り、あわせて「近い準位ほど強く反発する」二準位の反発を学びます。

- **混成軌道**：同じ原子の $2s$ と $2p$ を足し合わせて多原子分子の σ 骨格をつくり、平面に垂直に残る $2p_z$ が π 系になることを確かめて、次章のヒュッケル法へ橋を渡します。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **等核二原子分子**：MO ダイアグラムに電子を詰め、結合次数・不対電子数・磁性を答えられる（章末問題 図示 1〜3、数理 1・2、応用 1）
- **HOMO と LUMO**：定義を述べ、酸化や光吸収でどちらの軌道が関わるかを言える（章末問題 概念 4）
- **異核二原子分子**：$E_{\pm}$ を計算し、係数の偏りから結合の極性を読み、二準位の反発を見積もれる（章末問題 数理 3・4・6、応用 2・3）
- **混成軌道**：混成の選び方と π 系の起源を説明し、混成軌道の規格化と直交性を確かめられる（章末問題 概念 5、数理 5、応用 4）

7.1　等核二原子（N_2・O_2）：軌道順序・結合次数・HOMO/LUMO の命名・O_2 の常磁性

前章で扱った H_2 は、各原子がもち寄る軌道が $1s$ ひとつだけの、いちばん単純な分子でした。第 2 周期の等核二原子分子（Li_2 から Ne_2 まで）では、各原子が $2s$ と三つの $2p$（$2p_x, 2p_y, 2p_z$）をもち寄ります。内殻の $1s$ は核に強く引かれて小さく、隣の原子とほとんど重なりません。割れたとしても $\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}$ で、結合次数への寄与は差し引きゼロ（前章の He_2 と同じ）なので、MO ダイアグラムは価電子だけで描きます。**求めたいもの** は、これらの原子軌道（AO）から作られる分子軌道の並び順とエネルギー、そしてそこへ電子を詰めたときの結合の様子です。

7.1.1　原子軌道をどう組み合わせるか

出発点は前章と同じ LCAO 近似、すなわち「MO は AO の線形結合で作る」という考え方です。ただし、やみくもにすべての AO を混ぜるのではありません。二つの AO が混ざり合って一組の結合性・反結合性 MO を作るには、二つの条件が必要です。第一に **エネルギーが近い** こと（準位差が大きいと、次節で見るように混ざるこ

とで準位が動く幅が β^2/Δ に比例して小さくなります）、第二に **対称性（向き）が合う** こと（合わないと重なりが打ち消し合い、共鳴積分 β が 0 になります）です。

結合軸を z 軸にとりましょう。すると、各原子の軌道は結合軸に対する形で自然に分類できます。$2s$ どうし、そして結合軸を向いた $2p_z$ どうしは、軸のまわりに回しても形が変わらない円筒対称な重なりを作ります。これを **σ 軌道** と呼びます。一方、結合軸に垂直な $2p_x$ どうし、$2p_y$ どうしは、軸を含む面で符号が反転する横向きの重なりを作ります。符号が反転するこの面（節面）が結合軸を含むのが **π 軌道** です。図 7-1 のように、σ は正面衝突、π は横並びの重なり、とイメージすると分かりやすいでしょう。

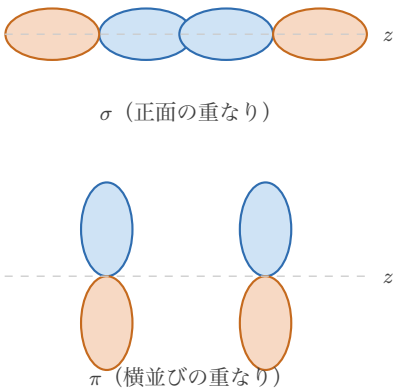


図 7-1　σ 結合は $2p_z$ どうしの正面の重なり、π 結合は $2p_x$ どうしの横並びの重なりから生まれます。青は正、橙は負の位相です。

それぞれの組み合わせから、前章と同じ要領で結合性・反結合性の一組が生まれます。結合性軌道は二核のあいだで波が強め合い（節がなく）エネルギーが下がった軌道、反結合性軌道は核間で波が打ち消し合い（節をもち）エネルギーが上がった軌道で、慣例として反結合性にはアスタリスクを付けて σ^*、π^* と書きます。数え上げると、二つの $2s$ から σ_{2s} と σ^*_{2s}、二つの $2p_z$ から σ_{2p} と σ^*_{2p}、そして二組の $2p_x, 2p_y$ から二重に縮重した π_{2p} と、同じく二重縮重の π^*_{2p} ができます。合計 8 個の AO から 8 個の MO ができる勘定です。π_{2p} が 2 本ずつ同じエネルギーになるのは、偶然ではありません。原子では三つの $2p$ が、向きだけの違う同等な軌道でした（第 3 章）。分子では結合軸 z だけが特別になり、$2p_z$ は σ に回ります。残る $2p_x$ と $2p_y$ は、軸のまわりに 90° 回すと互いに移り合う同等な組のままです。このため π_{2p} も π^*_{2p} も二重に縮重します。反結合性軌道では、σ^* でも π^* でも、核間の中央に節面が 1 枚増えます。

7.1.2　軌道の順序と s–p 混合

これら 8 個の MO をエネルギーの低い順に並べたものが、等核二原子分子の MO ダイアグラムです。おおまかには、$\sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2p} < \pi_{2p} < \pi^*_{2p} < \sigma^*_{2p}$ の順になります。混合がなくても σ_{2p} が π_{2p} より下にくるのは、正面から重なる $2p_z$ どうしのほうが横並びの π より重なりが大きく、$|\beta|$ が大きいぶん大きく割れるからです（同じ理由で、σ^*_{2p} は π^*_{2p} の上にきます）。ここで一つ注意すべき点があります。σ_{2p} と π_{2p} の前後関係が、分子によって入れ替わるのです。

その理由は **s–p 混合** にあります。$2s$ と $2p_z$ はどちらも σ 対称性をもつため、エネルギーが近いと互いに混ざり合います。この混合は、出来上がった MO である σ_{2s} と σ_{2p} が、AO どうしと同じ理屈でさらに混ざり合うもので、同じ対称性の準位どうしが反発するように働き（7.2 節 で導く **二準位の反発** です。近い準位ほど大きく反発します）、上側にある σ_{2p} を押し上げます。その結果、Li_2 から N_2 までは押し上げられた σ_{2p} が π_{2p} より高くなり、順序は $\pi_{2p} < \sigma_{2p}$ となります。一方、O_2・F_2 では $2s$ と $2p$ のエネルギー差が大きく（核の電荷が増えると、核の近くまで入り込む $2s$ のほうが $2p$ より深く下がるからです。第 4 章 の浸透）、混合が弱いため、$\sigma_{2p} < \pi_{2p}$ という素直な順序に戻ります。N_2 と O_2 で軌道図の見た目が変わるのはこのためです（図 7-4）。この仕組みを 図 7-3 に描きました。押し合うのは σ 対称の準位どうしだけで、対称性の違う π_{2p} は混ざれず（図 7-2）、その場に残ります。

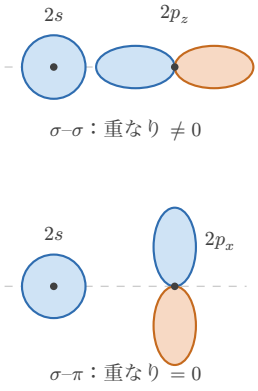


図 7-2　π が s–p 混合に加われない理由です。$2s$ と $2p_z$ は核間軸上で同符号の重なりが残りますが（上）、$2s$ と横向きの $2p_x$ は上半分（青と青）と下半分（青と橙）の重なりが打ち消し合ってゼロになります（下）。押し合えるのは、核間の中点で同じ形をもつ軌道どうし、すなわち中点に節のない σ_{2s} と σ_{2p}、中点に節のある σ^*_{2s} と σ^*_{2p} の組です。σ^*_{2s} と σ_{2p} はエネルギーが近くても、節のある・ないが違うので混ざりません。

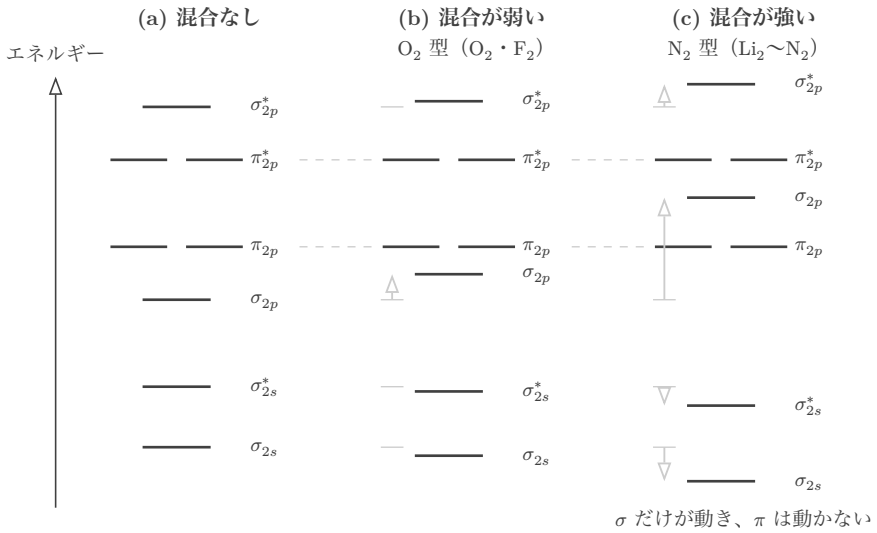


図 7-3　s–p 混合の仕組みです。(a) は混合がないときの順序です。同じ σ 対称性をもつ σ_{2s} と σ_{2p}（および σ^*_{2s} と σ^*_{2p}）が互いに押し合うと、σ_{2s} と σ^*_{2s} は下へ、σ_{2p} と σ^*_{2p} は上へ動きます（灰の矢印。細い灰線は混合がないときの高さ）。混合が弱い (b) では σ_{2p} はまだ π_{2p} の下にあり（O_2 型、O_2・F_2）、混合が強い (c) では π_{2p} の上へ押し上げられます（N_2 型、Li_2〜N_2）。押し上げの幅は二準位の反発（次節）に従って $\propto \beta'^2/\Delta$ で、β' は原子間の $2s$–$2p_z$ の共鳴積分、Δ はおおよそ $2s$ と $2p$ のエネルギー差です。Δ が小さいほど押し上げは大きくなります。対称性の違う π_{2p}・π^*_{2p} は混ざれないので動きません（灰の破線）。準位の高さは模式です。

7.1.3　結合次数を数える

MO ダイアグラムができたら、電子を下から順に詰めます。詰め方は原子のとき（第 4 章）と同じで、手順はこのあとの要点にまとめます。詰め終えたら、その分子がどれだけ強く結合しているかを一つの数、**結合次数**（bond order）で測ります。

定義：結合次数

結合性軌道に入った電子数を $N_{\text{結合}}$、反結合性軌道に入った電子数を $N_{\text{反結合}}$ とすると、結合次数は

$$\text{結合次数} = \frac{N_{\text{結合}} - N_{\text{反結合}}}{2} \tag{7.1}$$

で定義されます。反結合性電子は結合性電子の効果を打ち消すので、両者の差が正味の結合の本数を表し、電子対 1 組で結合 1 本ぶんとして 2 で割ります。

結合次数は電子の数だけで決める目安です。前章で見たように、重なり S を入れると反結合性の上がり幅は結合性の下がり幅より少し大きいので、He_2（$\sigma^2\sigma^{*2}$）は結

合次数 $(2-2)/2=0$ と数えるだけでなく、差し引きでわずかに不安定になります。逆に $\mathrm{H_2^+}$（電子 1 個）の結合次数は 0.5 で、実際に結合を切るエネルギーは $\mathrm{H_2}$ の 6 割ほどです。結合の強さや長さは、軌道の重なりの大きさや核の電荷でも変わるので、比べるのは同じ周期の原子どうしにとどめるのが安全です。

$\mathrm{N_2}$ で数えてみましょう。N 原子は $2s^2 2p^3$ で価電子 5 個、二原子で 10 個です。低いほうから $\sigma_{2s}^2, \sigma_{2s}^{*2}, \pi_{2p}^4, \sigma_{2p}^2$ と埋まり、反結合性は σ_{2s}^* の 2 個だけです。結合性は $2+4+2=8$ 個、反結合性は 2 個なので、結合次数は $(8-2)/2=3$。窒素分子は三重結合（$\mathrm{N\equiv N}$）で、これがルイス構造の三重結合と一致します。しかも $\mathrm{N_2}$ では占有軌道の電子がすべて対になっており、不対電子はありません。これは反磁性で、結合次数 3 の頑丈さとあわせて、窒素が常温で極めて不活性な理由を説明します。

要点

MO ダイアグラムに電子を詰める手順：(1) 価電子を数える（1 原子の価電子 × 2）。(2) 順序の型を選ぶ（$\mathrm{Li_2}$〜$\mathrm{N_2}$ は $\pi_{2p}<\sigma_{2p}$ の $\mathrm{N_2}$ 型、$\mathrm{O_2}$・$\mathrm{F_2}$ は $\sigma_{2p}<\pi_{2p}$ の $\mathrm{O_2}$ 型）。(3) 下から詰める（1 本に 2 個まで。π_{2p}・π_{2p}^* は 2 本あるので 4 個まで）。(4) 縮重した 2 本に 2 個だけ入るときは、フントの規則でスピンを揃えて 1 個ずつ入れる。(5) $*$ の付いた軌道の電子を $N_{\text{反結合}}$ に数えて結合次数を出す。不対電子があれば常磁性、なければ反磁性。

7.1.4　HOMO と LUMO を名づける

ここで、本書を貫く二つの主役に名前を与えます。電子を下から詰めていったとき、**電子が入っている軌道のうち最もエネルギーの高いもの** を **最高被占軌道（highest occupied molecular orbital, HOMO）**、その一つ上の **電子が入っていない軌道のうち最もエネルギーの低いもの** を **最低空軌道（lowest unoccupied molecular orbital, LUMO）** と呼びます。電子が 1 個だけ入った軌道も「電子が入っている」に数えます（$\mathrm{O_2}$ の π_{2p}^* や、次章のアリルラジカルの非結合性軌道がその例です）。

定義：HOMO と LUMO

HOMO（最高被占軌道）は電子が詰まった軌道のうち最もエネルギーの高い軌道、LUMO（最低空軌道）はその直上の、まだ電子の入っていない最もエネルギー

の低い軌道です。両者は分子がほかの分子や光とやり取りするときの「窓口」になります。

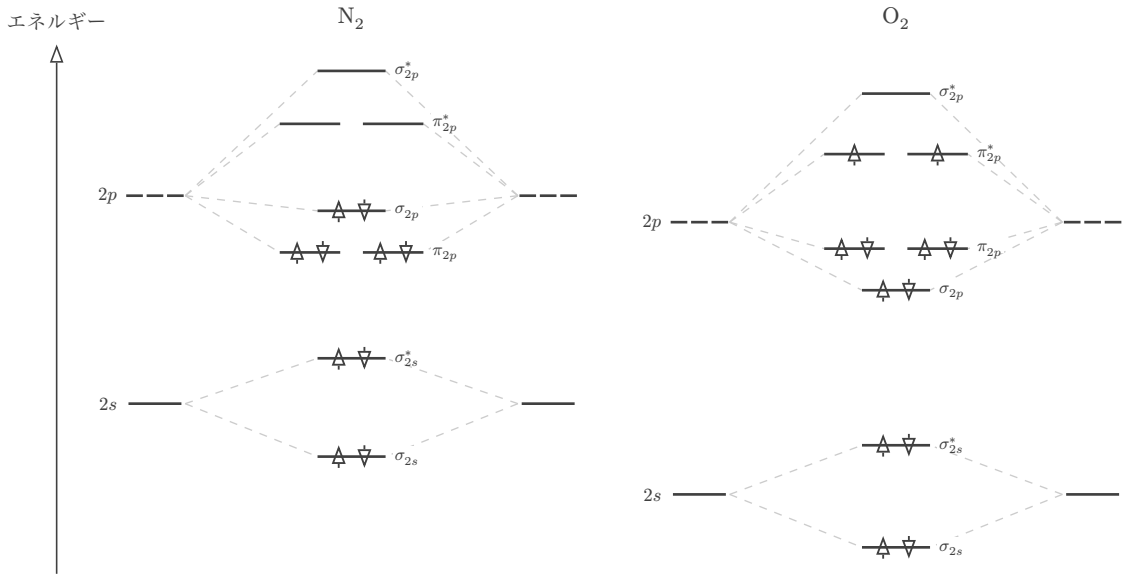


図 7-4　N_2（左）は s–p 混合により σ_{2p} が π_{2p} の上に来て不対電子をもたず、O_2（右）は $\sigma_{2p} < \pi_{2p}$ の順で π^*_{2p} に不対電子を 2 個もちます。左右の端は原子の $2s$ と $2p$（$2p$ は三重縮重の 3 本）で、灰の破線はどの原子軌道からどの分子軌道ができるかを示します。O の原子軌道は N より深く、$2s$ と $2p$ の差も大きく描いてあります（N は約 12 eV、O は約 16 eV）。この差の大きさが、O_2 で s–p 混合が弱い理由です。準位の高さは模式です。

図 7-4 の左の N_2 では、電子の入った最上段の σ_{2p} が HOMO、その上の空いた π^*_{2p} が LUMO です。HOMO と LUMO は、いわば分子の反応や光吸収の「顔」です。分子から電子を奪う（酸化する）ときは HOMO から抜き、電子を与える（還元する）ときは、空きのある最も低い軌道へ入れる。ふつうはそれが LUMO ですが、O_2 の π^*_{2p} のように電子が 1 個だけ入った軌道があれば、LUMO より先にそこへ入ります（このような軌道は半占軌道、SOMO と呼ばれ、第 II 部のラジカルで再び登場します）。光を吸うときは HOMO の電子が LUMO へ飛び移る。第 II 部では、この HOMO と LUMO の一組だけを見て、反応性・色・伝導性までを読み解いていきます。その物差しとなる HOMO–LUMO ギャップ ΔE は、次章のヒュッケル法（第 8 章）で正面から導入し、第 II 部全体（第 12 章 ほか）へ受け渡します。本章はその主役たちの初登場の場です。

7.1.5　O_2 の常磁性

いよいよ冒頭の謎に戻ります。O 原子は $2s^2 2p^4$ で価電子 6 個、二原子で 12 個です。O_2 では s–p 混合が弱く $\sigma_{2p} < \pi_{2p}$ の順なので、下から $\sigma_{2s}^2, \sigma_{2s}^{*2}, \sigma_{2p}^2, \pi_{2p}^4$ まで 10 個が埋まり、残る 2 個は二重に縮重した π_{2p}^* に入ります。ここでフントの規則が効きます。縮重した二つの π_{2p}^* には、まずスピンを揃えて 1 個ずつ入るのです。

$$\pi_{2p_x}^* \uparrow \qquad \pi_{2p_y}^* \uparrow \tag{7.2}$$

つまり O_2 には **向きの揃った不対電子が 2 個** 残ります。これが常磁性の原因です。液体酸素が磁石に引き寄せられるのは、この 2 個の不対電子のスピンが磁場に応答するからでした。結合次数は、結合性 8 個・反結合性 4 個で $(8-4)/2 = 2$ です。この「結合次数 2・不対電子 2」を、ルイス構造・MO ダイアグラム・実測で比べたのが 表 7-1 です。

表 7-1　O_2 を、ルイス構造と MO ダイアグラムと実測で比べたものです。

	ルイス構造 O = O	**MO ダイアグラム**	**実測**
結合の本数	2 本	結合次数 2	二重結合の長さ（1.21 Å）
電子の対	すべて対	π_{2p}^* に不対電子 2 個	2 個（磁石に引かれる強さから数える）
磁性	反磁性と予想	常磁性	常磁性

単結合に不対電子を 2 個描いた ·O–O· なら磁性は合いますが、今度は結合長が合いません（O–O 単結合の H_2O_2 は 1.48 Å）。結合の本数と不対電子を一度に説明できるのが MO ダイアグラムです。



図 7-5　液体酸素を磁石の極のあいだに注ぐと、淡い青の液体が磁極に引き寄せられ、橋のように留まります。（写真: Bob Burk, “Liquid oxygen in a magnet 2”, Wikimedia Commons, CC BY 3.0）

7.1.6　実応用：磁性と結合の強さを設計に使う

MO ダイアグラムから読める「不対電子の有無」と「結合次数」は、材料の性質とまっすぐ結びつきます。不対電子（スピン）は磁性の源です。酸素分子が常磁性であることは、酸素センサーの原理（常磁性ガスは磁場で吸引される）に使われ、また気体の磁化率測定は分子中の不対電子数を数える手段になります。分子性磁石やスピントロニクス材料の設計では、「どの軌道にどれだけ不対電子を残すか」という、まさに本節の電子配置の考え方が出発点になります。

結合次数のほうは、結合の強さと長さの目安です。同じ第 2 周期でも、結合次数 3 の N_2、2 の O_2、1 の F_2 と下がるにつれて、結合は弱く長くなります。イオン化して O_2^+（結合次数 2.5）を作ると結合が強まり、O_2^-（超酸化物イオン、結合次数 1.5）を作ると弱まります。こうした予測が、電子を 1 個足し引きするだけで MO 図から立つのです。反応中間体や電池材料に現れる分子イオンの安定性を見積もるとき、この手軽さは実務で効いてきます。実測の結合長との対応は、このあとの発展で確かめます。

発展　光電子分光で順序を確かめる　　試験の範囲外

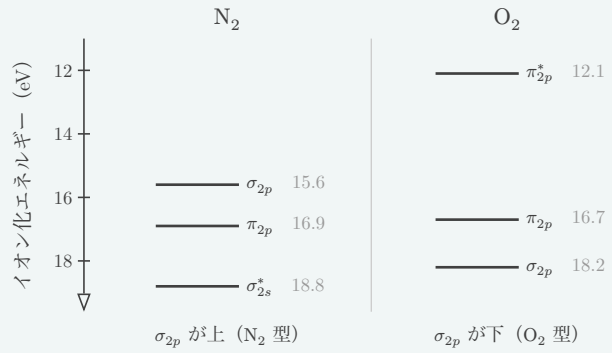


図 7-6　光電子分光で測った N_2 と O_2 のイオン化エネルギー（およその値、eV）です。下ほど深い軌道です。N_2 では σ_{2p} が π_{2p} より浅く（N_2 型）、O_2 では σ_{2p} が π_{2p} より深い（O_2 型）。

N_2 型と O_2 型の順序の違いは、計算の上の話にとどまりません。分子に光を当てて電子をたたき出し、それに要ったエネルギー（イオン化エネルギー）を測る **光電子分光** では、どの軌道からどれだけのエネルギーで電子が抜けるかが、軌道ごとに別々の値として現れます。イオン化エネルギーは、おおよそ軌道エネルギーの符号を変えたもので、軌道の深さを表します（図 7-6）。N_2 でいちばん浅いのは σ_{2p}（約 15.6 eV）で、π_{2p}（約 16.9 eV）はそれより深い。s–p 混合で σ_{2p} が π_{2p} の上へ押し上げられ

ていることが、実測でそのまま確かめられます。O_2 では逆に、π_{2p}（約 16.7 eV）のほうが σ_{2p}（約 18.2 eV）より浅く、素直な順序に戻っています。なお O_2 には不対電子があるので、一つの軌道から電子を抜いても、残ったイオンのスピンの組み方で値が二つに分かれます。図には低いほうの値を示しました。

発展　実測の結合長で確かめる

試験の範囲外

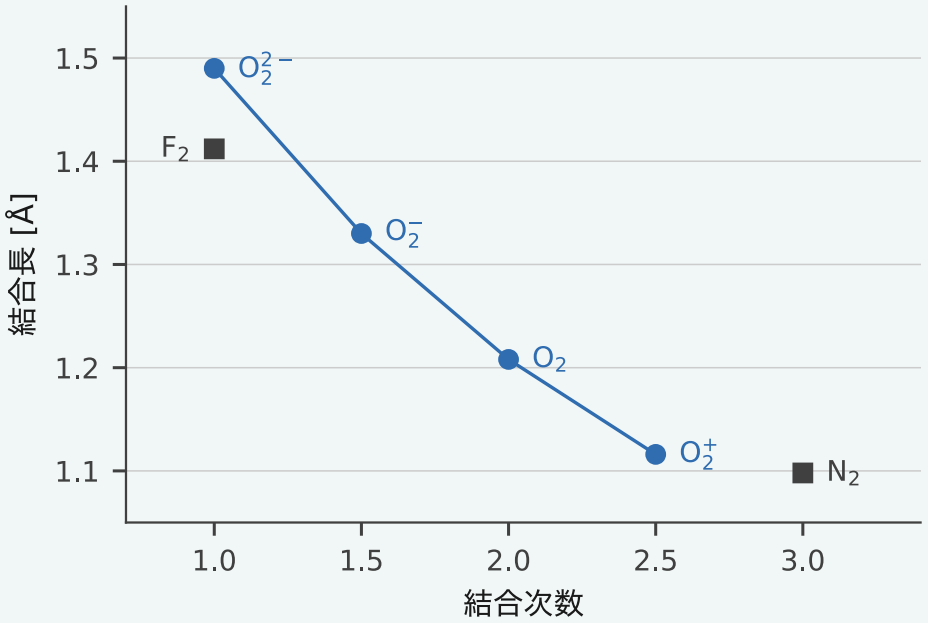


図 7-7　MO 図で数えた結合次数（横軸）と実測の結合長（縦軸、Å）の対応です。青の丸は O_2 から電子を 1 個ずつ足し引きした系列（O_2^+・O_2・O_2^-・O_2^{2-}）、灰の四角は N_2 と F_2 です。結合次数が下がるほど結合は長く（弱く）なり、電子を足し引きするだけで結合の強さを予測できることを示します。

結合次数から立てた予測は、実測の結合長とどこまで合うのでしょうか。N_2・O_2・F_2 と、O_2 から電子を 1 個ずつ足し引きした分子イオンの結合長を、結合次数に対して並べたものが 図 7-7 です。結合次数が 3 から 1 へ下がるにつれて、結合が一段ずつ長くなる様子がそのまま読み取れます。O_2^+（2.5）・O_2（2）・O_2^-（1.5）・O_2^{2-}（1）の系列では、足した電子がすべて反結合性の π^*_{2p} に入るので、電子 1 個ごとに結合次数が 0.5 ずつ下がり、結合が伸びていきます。

発展　三重項の酸素と一重項の酸素　試験の範囲外

O_2 の最後の 2 個を、縮重した π^*_{2p} の別々の 2 本にスピンを揃えて入れるか、1 本に対で入れるか。フントの規則は前者を選びましたが、後者の入れ方をした酸素も実在します。スピンを揃えたふつうの O_2 を **三重項酸素**、対になった入れ方を主にもつ状態を **一重項酸素** と呼び、一重項酸素は三重項より約 0.98 eV 高いところにあります。差が生まれる理由は原子のときと同じで（第 4 章）、同じ向きの電子どうしはパウリの原理によって同じ場所に来られず、互いに避け合うぶん反発が小さくなるからです。一重項酸素は、光を吸った色素からエネルギーを受け取ってできる反応しやすい酸素で、光線力学療法（光でがん細胞を壊す治療）や、プラスチック・色素が光で傷む過程に関わります。一方、ふつうの三重項酸素は、ほとんどの有機分子（電子がすべて対になっている）とスピンの向きが合わず、すぐには反応しません。空気中の物が勝手に燃え出さない理由の一つは、ここにあります。

7.2　異核二原子（CO・HF）：対角項の差と軌道係数の偏り（極性）

これまでの等核二原子分子は、左右の原子が同じでした。だから前章の永年方程式でも、二つの原子のクーロン積分は等しく $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ と置けました。しかし CO や HF のように **異なる原子** が結合する異核二原子分子では、この対称性が崩れます。**求めたいもの** は、原子が違うことで MO がどう変わるか、とくに電子が二核のあいだでどちらへ偏るか（結合の極性）です。

7.2.1　対角項の差が極性を生む

二つの原子 A・B が軌道 χ_A, χ_B をもち寄り、$\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ と LCAO を組みます。前章と同じ手順で変分すると、永年方程式が立ちます。ここで重なりを簡単のため無視（$S = 0$）すると、方程式は

$$\begin{pmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{7.3}$$

となります。等核の場合と違うのは、対角項 α_A と α_B が **等しくない** 点です。クーロン積分 α はおおよそその原子上に電子がいるときのエネルギーで、電気陰性度の大

きい原子ほど電子を強く引きつける（α が低い＝深い）ことを反映します。したがって電気陰性度の差が、そのまま対角項の差 $\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}$ になります。

行列式をゼロと置くと、エネルギーを決める二次方程式

$$(\alpha_{\mathrm{A}} - E)(\alpha_{\mathrm{B}} - E) - \beta^2 = 0 \tag{7.4}$$

が得られます。展開すると $E^2 - (\alpha_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{B}})E + (\alpha_{\mathrm{A}}\alpha_{\mathrm{B}} - \beta^2) = 0$ です。解の公式（$a = 1$、$b = -(\alpha_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{B}})$、$c = \alpha_{\mathrm{A}}\alpha_{\mathrm{B}} - \beta^2$）から

$$E_{\pm} = \frac{(\alpha_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{B}}) \mp \sqrt{(\alpha_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{B}})^2 - 4\alpha_{\mathrm{A}}\alpha_{\mathrm{B}} + 4\beta^2}}{2} \tag{7.5}$$

となります。根号の中は $(p+q)^2 - 4pq = (p-q)^2$（$p = \alpha_{\mathrm{A}}$、$q = \alpha_{\mathrm{B}}$）で $(\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}})^2 + 4\beta^2$ にまとまります。2 で割るときは $\frac{1}{2}\sqrt{X} = \sqrt{X/4}$ と根号の中へ入れて

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{B}}}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}}{2}\right)^2 + \beta^2} \tag{7.6}$$

となります。これが異核二原子の結合性（E_+）・反結合性（E_-）軌道のエネルギーです。等核の極限 $\alpha_{\mathrm{A}} = \alpha_{\mathrm{B}} = \alpha$ では $E_{\pm} = \alpha \mp \sqrt{\beta^2} = \alpha \mp |\beta|$ です。$\beta < 0$ なので $|\beta| = -\beta$ で、$E_{\pm} = \alpha \pm \beta$ と前章の結果（$S = 0$）に戻ります。根号を **引く** 側の E_+ が結合性になるのは、このためです。式の意味は明快です。二原子のエネルギー差 $|\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}|$ が大きいほど、深いほうの準位 α_{A} から測った結合性軌道の下がり方は小さく、代わりに軌道の性格が偏っていきます。

要点

異核二原子分子の結合性・反結合性軌道のエネルギーは

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{B}}}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}}{2}\right)^2 + \beta^2} \tag{7.7}$$

で与えられます（E_+＝結合性、E_-＝反結合性）。二原子のエネルギー差 $|\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}|$ が大きいほど、深いほうの準位から測った結合性軌道の下がりは小さく（分裂の幅は広がる）、軌道は電気陰性度の高い原子の側へ偏ります。

7.2.2　どちらの原子へ偏るか

軌道係数の偏りを見ましょう。電気陰性度の大きい原子 A（α_{A} が深い）を考えると、結合性軌道 ψ_+ では A 側の係数が大きく（$|c_{\mathrm{A}}| > |c_{\mathrm{B}}|$）なります。これは永年方程式の一行目 $(\alpha_{\mathrm{A}} - E)c_{\mathrm{A}} + \beta c_{\mathrm{B}} = 0$ を $c_{\mathrm{B}}/c_{\mathrm{A}} = (E - \alpha_{\mathrm{A}})/\beta$ と書き直せば読めます。結合性軌道の E_+ は α_{A} より少しだけ下にあり、その差 $\alpha_{\mathrm{A}} - E_+$ は $|\beta|$ より小さいので（後の例題では 0.83 eV < 2 eV）、比は正で 1 より小さくなります。確率密度 $|\psi_+|^2$ は係数の 2 乗で効くので、結合電子は電気陰性度の大きい A のほうに多く分布します。これが結合の **極性** の起源です。反結合性軌道は逆に B 側へ偏ります（図 7-8 の下段）。

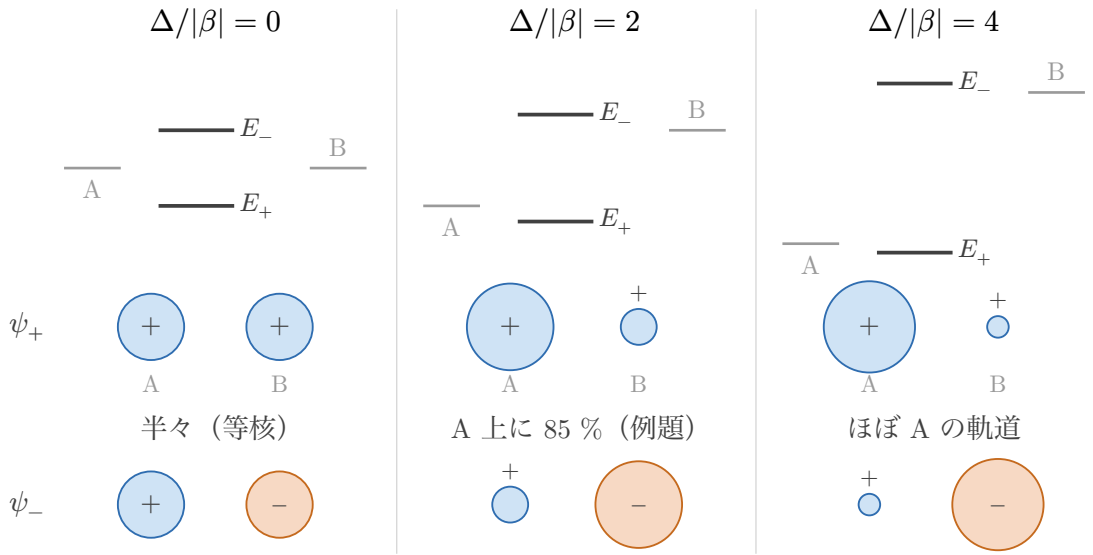


図 7-8　準位差 $\Delta/|\beta|$ を 0・2・4 と広げたときの準位（上）と、結合性軌道 ψ_+（中）・反結合性軌道 ψ_-（下）のローブです。差が 0 なら係数は半々です。差を広げるほど、結合性軌道は深い A の軌道に、反結合性軌道は浅い B の軌道に近づきます。ローブの大きさが係数の大きさ、色と ＋・− が符号（正＝青・負＝橙）です。

具体例で見ます。フッ化水素 HF では、持ち寄る原子軌道のエネルギーが H の 1s で $\alpha_{\mathrm{H}} = -13.6$ eV、F の 2p で $\alpha_{\mathrm{F}} = -18.6$ eV と、F のほうが 5 eV 深くなっています（F の電気陰性度が大きい）。このため、H 1s と結合軸方向の F 2p_z からできる結合性の σ 軌道は、深い F の 2p に近く、F 側の係数が大きくなります。結合の電子は F 側に偏ります。どれくらいかは、双極子モーメントで見積もれます。HF の実測は 1.82 D で、電子 1 個がまるごと F へ移ったとき、つまり結合長 0.917 Å の両端に e が分かれたとき（4.40 D）の約 4 割、$\mathrm{H}^{+0.41}-\mathrm{F}^{-0.41}$ ほどです。全部（イオン結合）でも半々（等核）でもない、極性のある共有結合です。一酸化炭素 CO も

異核で、結合性の σ 軌道は規則どおり電気陰性度の大きい O 側に偏ります。HF の軌道に価電子を詰めた MO ダイアグラムと、CO の HOMO の形は、このあとの発展で見ます。

発展　HF と CO の MO ダイアグラムを読む　試験の範囲外

HF を MO ダイアグラムに描いたのが 図 7-9 です。F の $2s$ は $2p$ よりさらに深く、-40 eV 付近にあります。H $1s$ と F $2p_z$ が σ・σ^* の対をつくるのに対し、残る F の $2p_x, 2p_y$ は結合軸に垂直で H $1s$ と重なれず、エネルギーも -18.6 eV のまま非結合の π 軌道として二重縮重で残ります。価電子 8 個（H 1 個、F 7 個）を下から詰めると、F $2s$ 由来の非結合 σ に 2 個、結合性 σ に 2 個、非結合 π に 4 個が入って、HOMO は F の非結合 $2p$、LUMO は H 寄りの σ^* になります。HOMO が F 上の非共有電子対そのものである、という事実が、HF が水素結合の受け手になれる性質の出どころです。

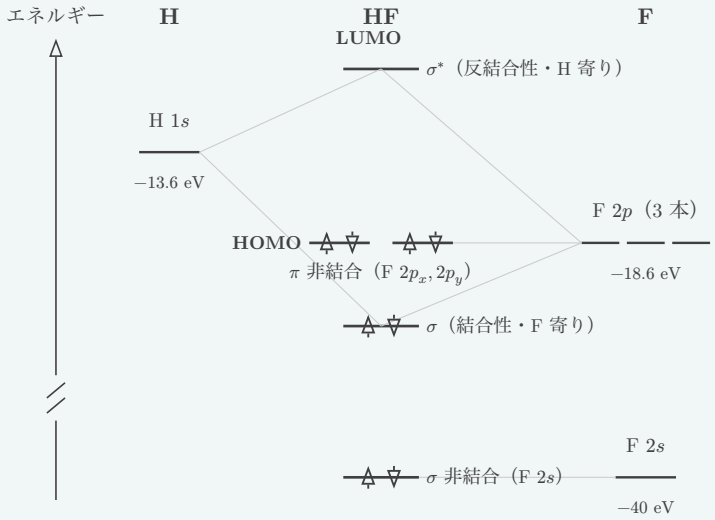


図 7-9　HF の簡略 MO ダイアグラムです。H $1s$（-13.6 eV）と F $2p_z$（-18.6 eV）が結合性 σ（F 寄り）と反結合性 σ^*（H 寄り）をつくり、F の $2p_x, 2p_y$ は非結合の π として二重縮重のまま残ります。深い F $2s$（-40 eV）はほぼそのまま非結合の σ です。価電子 8 個を詰めると HOMO は非結合 π、LUMO は σ^* になります。

CO では、電気陰性度の差が HF ほど大きくなく、C と O の $2s, 2p$ が複雑に混じり合います。結合性の σ 軌道は O 側に偏りますが、HOMO はその上にある別の σ 型の軌道で、反結合性軌道が電気陰性度の小さい側に偏る（上で見たとおり）のと同じ理屈で、炭素側にやや張り出した非共有電子対的な軌道になります（図 7-10）。この

炭素側に突き出た HOMO が、CO が金属へ配位するときの供与軌道（金属－カルボニル錯体の要）になります。有機金属化学や触媒で繰り返し出会う話です。

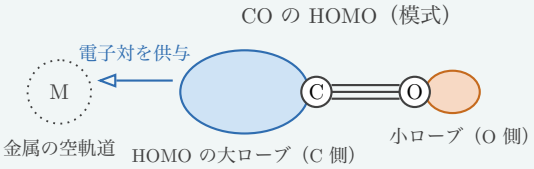


図 7-10　CO の HOMO の模式図です。電気陰性度の小さい炭素側に大きなローブ（正＝青）が張り出し、酸素側には小さなローブ（負＝橙）が残る、非共有電子対的な σ 型の軌道です（形は模式で、特徴だけを描いています）。この炭素側のローブが金属 M の空軌道へ電子対を供与し、金属–カルボニル錯体の結合の要になります。結合性軌道は電気陰性度の大きい側へ偏りますが（図 7-8）、CO の HOMO は反対の炭素側へ偏っている点に注意してください。

7.2.3　極限としての等核とイオン結合

$E_{\pm}$ の式は、両極端をきれいに含んでいます。$|\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}|$ が $|\beta|$ に比べて小さい（電気陰性度が近い）極限では、根号が β に支配され、係数はほぼ均等になり、共有結合的な等核の姿に近づきます。逆に $|\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}| \gg |\beta|$（電気陰性度の差が非常に大きい）極限では、結合性軌道はほぼ電気陰性原子の AO そのものになり、電子対は片方の原子に完全に乗ってしまいます。これはもはや共有結合ではなく **イオン結合** です。つまり共有結合とイオン結合は、対角項の差という一つのつまみで連続的につながっています。$E_{\pm}$ の一本の式が、この連続性をそのまま表しています（図 7-11）。

例題：異核二原子の軌道エネルギーと係数の偏り

ある異核二原子 AB について、$\alpha_{\mathrm{A}} = -15$ eV、$\alpha_{\mathrm{B}} = -11$ eV、$\beta = -2$ eV、重なり $S = 0$ とします。結合性・反結合性軌道のエネルギーを求め、結合電子がどちらの原子へ偏るかを述べましょう。

まず、エネルギーを求めます。平均と半差を先に出します。

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{B}}}{2} &= \frac{-15 + (-11)}{2} = -13 \text{ eV} \\ \frac{\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}}{2} &= \frac{-15 - (-11)}{2} = -2 \text{ eV} \end{aligned} \tag{7.8}$$

これを $E_\pm = (\alpha_\mathrm{A}+\alpha_\mathrm{B})/2 \mp \sqrt{((\alpha_\mathrm{A}-\alpha_\mathrm{B})/2)^2+\beta^2}$ に入れると、根号の中は $(-2)^2+(-2)^2=8$ なので

$$E_\pm = -13 \mp \sqrt{8} = -13 \mp 2.83 \ \mathrm{eV} \tag{7.9}$$

よって結合性軌道 $E_+ = -15.83$ eV、反結合性軌道 $E_- = -10.17$ eV です。
次に、偏りを見ます。$E_+ = -15.83$ eV は、電気陰性度の大きい A の $\alpha_\mathrm{A} = -15$ eV に近い値です。結合性軌道は A の性格を強くもち、係数の比は $c_\mathrm{B}/c_\mathrm{A} = (E_+ - \alpha_\mathrm{A})/\beta = (-15.83+15)/(-2) = 0.41$、規格化 $c_\mathrm{A}^2 + c_\mathrm{B}^2 = 1$ から $c_\mathrm{A} = 0.92$、$c_\mathrm{B} = 0.38$ です。電子の分布は $c_\mathrm{A}^2 : c_\mathrm{B}^2 \approx 85 : 15$ で、A 側に大きく偏ります。したがって結合電子は A 側へ偏り、$\mathrm{A}^{\delta-}-\mathrm{B}^{\delta+}$ の極性が生じます。もし $\alpha_\mathrm{A} = \alpha_\mathrm{B}$ なら根号は $|\beta| = 2$ eV だけになり、$E_\pm = \alpha \pm \beta$ の等核の結果（係数は均等）に戻ることも確かめられます。

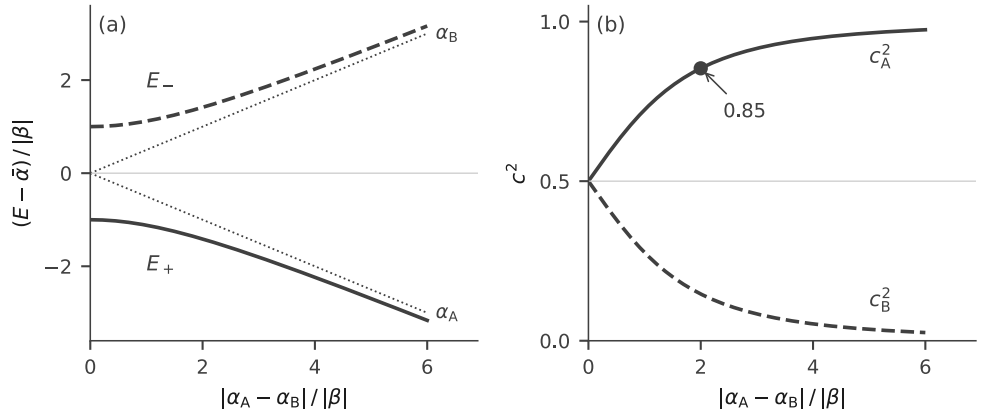


図 7-11　対角項の差を $|\beta|$ で測った $|\alpha_\mathrm{A}-\alpha_\mathrm{B}|/|\beta|$ を横軸にとり（$S=0$）、共有結合からイオン結合への移り変わりを描いたものです。(a) 結合性 E_+（実線）と反結合性 E_-（破線）を、二つの α の平均を基準に $|\beta|$ 単位で示します。点線は相互作用がないときの α_A・α_B で、差が大きいほど $E_\pm$ はそれぞれに張り付き、深い準位から測った下がりは小さくなります（分裂の幅は広がります）。(b) 結合性軌道の係数の二乗 c_A^2（実線）と c_B^2（破線）です。差がゼロで半々（共有結合）、差が大きいほど $c_\mathrm{A}^2 \to 1$（電子対が A に乗るイオン結合）へ近づきます。丸は本節の例題（差 $= 2|\beta|$、$c_\mathrm{A}^2 = 0.85$）です。

二準位の反発

ここまでの式から、本書でこの先くり返し使う一つの結果を取り出します。二つの準位の差を $\Delta = |\alpha_\mathrm{A}-\alpha_\mathrm{B}|$ と書き、その差が相互作用より十分大きい（$\Delta \gg |\beta|$）場合を考えます。根号の中は $(\Delta/2)^2$ が主役で β^2 は小さな補正なので、平方根を

$\sqrt{(\Delta/2)^2+\beta^2} \approx \Delta/2 + \beta^2/\Delta$ と近似できます（付録 A.1 の一次近似）。これを $E_{\pm}$ に入れた結果が次の要点です。

要点

二準位の反発：準位差 $\Delta = |\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}|$ が相互作用 $|\beta|$ より十分大きいとき、α_{A} を深いほう（$\alpha_{\mathrm{A}} < \alpha_{\mathrm{B}}$）として

$$E_{+} \approx \alpha_{\mathrm{A}} - \frac{\beta^2}{\Delta}, \quad E_{-} \approx \alpha_{\mathrm{B}} + \frac{\beta^2}{\Delta} \tag{7.10}$$

で、深い準位は β^2/Δ 押し下げられ、浅い準位は同じだけ押し上げられます。準位が近いほど、重なりが大きいほど、反発は大きくなります。s–p 混合（前節）、フロンティア軌道の相互作用（第 11 章）、置換基効果（第 14 章）はすべてこの式の応用です（導出の詳細は付録 A.3）。

例題の数で確かめましょう。$\Delta = |-15-(-11)| = 4$ eV、$\beta = -2$ eV なので、押し下げ幅の見積もりは $\beta^2/\Delta = (-2)^2/4 = 1.0$ eV です。β^2 は正なので、幅も正になります。厳密な値は $\alpha_{\mathrm{A}} - E_{+} = 0.83$ eV で、見積もりは 2 割大きく出ます。この例題は $\Delta = 2|\beta|$ しかなく、$\Delta \gg |\beta|$ の条件を満たしていないからです。どこまで離れていれば近似が使えるかを、準位差を変えて比べたものが 表 7-2 です。

準位差が $|\beta|$ の 3 倍以上あれば、ずれは 1 割ほどに収まります。準位が近いと、近似は大きすぎる値を出します（$\Delta \to 0$ でも厳密な値は $|\beta|$ で止まり、等核の $\alpha + \beta$ に戻ります）。

表 7-2　二準位の反発の近似 β^2/Δ と、厳密な押し下げ幅 $\sqrt{(\Delta/2)^2+\beta^2} - \Delta/2$ の比べです（どちらも $|\beta|$ を単位にした値）。

$\Delta/\lvert\beta\rvert$	1	2	3	5	10
厳密な押し下げ幅（$\lvert\beta\rvert$ 単位）	0.62	0.41	0.30	0.19	0.099
近似 β^2/Δ	1.00	0.50	0.33	0.20	0.100
近似のずれ	+62 %	+21 %	+10 %	+4 %	+1 %

発展　準位差が大きいと、結合は弱くなるのか　試験の範囲外

準位差 Δ が大きいほど、深いほうの準位 α_{A} から測った結合性軌道の下がりは小さくなりました（混ざりにくい）。では、準位差の大きい結合は弱いのでしょうか。そ

うとは限りません。二つの準位の分裂の幅 $E_- - E_+ = 2\sqrt{((\alpha_\mathrm{A}-\alpha_\mathrm{B})/2)^2+\beta^2}$ は、差とともにかえって広がります。電子どうしの反発を入れない単純な見積もりでは、中性の原子（A と B に 1 個ずつ）から電子 2 個を結合性軌道へ入れたときの下がりは、この幅と同じ $(\alpha_\mathrm{A}+\alpha_\mathrm{B}) - 2E_+ = 2\sqrt{((\alpha_\mathrm{A}-\alpha_\mathrm{B})/2)^2+\beta^2}$ で、差とともに大きくなります。電子が深い A の側へ移るぶんが加わるためです。実際、H–F の結合は H–H や F–F より強く切れにくい結合です（表 7-3）。「混ざりにくい」と「結合が弱い」は別の話です。

表 7-3　H_2・F_2・HF の結合を切るのに要るエネルギー（実測）です。電気陰性度の差のある H–F が、いちばん強い結合です。

結合	H–H	F–F	H–F
結合を切るエネルギー	4.5 eV	1.6 eV	5.9 eV

7.3　多原子分子への橋渡し：σ 骨格と混成軌道

ここまでの二原子分子は、原子軌道を「一対ずつ」組み合わせるだけで済みました。ところが化学で出会う分子の大半は、メタン・エチレン・ベンゼンのように炭素が三つ以上の相手と結合する多原子分子です。炭素の価電子は $2s^2 2p^2$（第 4 章）で、$2s$ は球形、$2p$ は三本が互いに直角を向いています。この形のまま四つの水素と結合しても、メタンの正四面体（結合角 109.5°）は出てきません。そもそも $2s^2 2p^2$ では対をつくっていない電子が二つしかなく、四本の結合を作るには $2s$ の電子一つを空いている $2p$ へ上げて（第 4 章の例題で触れた **昇位**）$2s^1 2p^3$ にする必要があります。昇位に要するエネルギーは、結合が二本増える得で十分に埋め合わされます。この節では、二原子分子で使った「軌道を足し合わせる」という同じ方法で、この食い違いを解消します。それが **混成軌道**（hybrid orbital）です。

求めたいもの は、炭素が結合相手に向けて差し出す、方向のそろった軌道です。**物理的な仮定** は、同じ原子の $2s$ と $2p$ を、LCAO と同じ要領で **同じ原子の中で** 足し合わせてよい、ということです。足してよい理由は、エネルギーが近いことだけではありません（$2s$ と $2p$ の差は、前の節で見たように原子によっては大きい）。孤立した炭素 $2s^2 2p^2$ は不対電子が 2 個で結合を 2 本しかつくれませんが、$2s$ の電子 1 個を $2p$ へ上げると（昇位、約 4 eV の損）不対電子が 4 個になり、結合が 2 本

増える得（C–H 1 本で約 4 eV）がその損を上回ります。昇位した 4 個の電子が入る 4 本の軌道を、結合の向きにそろえて組み替えたものが混成軌道で、混成はエネルギーではなく **向き** を変える操作です（7.1 節 の s–p 混合が、分子軌道どうしの押し合いでエネルギーを変えたのとは別の話です）。いちばん簡単な例として、$2s$ と $2p_z$ を一本ずつ混ぜてみましょう。

$$h_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_{2s} \pm \chi_{2p_z}\right) \tag{7.11}$$

ここでの z は、混成軌道を向ける向きです。$2p_z$ は $+z$ 側が正、$-z$ 側が負の符号をもつので、h_+ では $+z$ 側で $2s$ と足し合わさって大きく、$-z$ 側では打ち消し合って小さくなります（図 7-12）。h_- はその逆です。つまり、球形の $2s$ と両向きの $2p_z$ を混ぜると、**一方向に大きく張り出した** 二本の軌道が、たがいに 180° 反対を向いて生まれます。これが ***sp* 混成** で、アセチレンの直線構造の由来です。$2s$ と $2p$ を「何本混ぜるか」で向きの数が決まり、混ぜた軌道と同じ本数の混成軌道ができます（混ぜても軌道の本数は変わりません）。

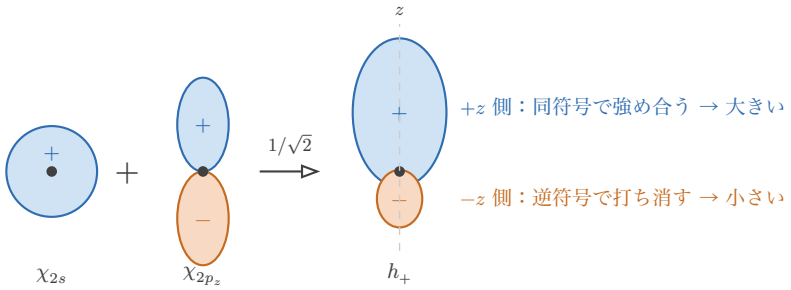


図 7-12　球形の χ_{2s}（正＝青）と両ローブの χ_{2p_z}（$+z$ 側が正＝青、$-z$ 側が負＝橙）を足し合わせた sp 混成軌道 h_+ の形です。$+z$ 側は同符号で強め合って大きなローブになり、$-z$ 側は逆符号で打ち消し合って小さなローブが残ります。

- **sp^3 混成**：$2s$ と $2p$ 三本をすべて混ぜると、正四面体の四つの頂点を向く等価な四本ができます（$2s$ を 1/4 ずつ分け合う。結合角 109.5°）。メタン CH_4、ダイヤモンド、飽和炭化水素の骨格です。水 H_2O やアンモニア NH_3 も sp^3 で、四本のうち二本（または一本）に非共有電子対が入り、結合角は 104.5°、107° と少し縮みます。
- **sp^2 混成**：$2s$ と $2p$ 二本（$2p_x, 2p_y$）を混ぜると、一つの平面内で 120° ずつ開いた三本ができます（$2s$ を 1/3 ずつ）。混ぜずに残った $2p_z$ 一本は、その平面に

垂直 に立ったままです。エチレン、ベンゼン、グラフェンの骨格です。ベンゼンでは六つの炭素の $2p_z$ が環に沿って横並びに重なり、第 10 章 の環状 π 系です。

- ***sp* 混成**：上の $h_{\pm}$ の二本（直線、180°。$2s$ と $2p$ を 1/2 ずつ。係数 $1/\sqrt{2}$ の 2 乗）に、$2p_x, 2p_y$ 二本が垂直に残ります。アセチレン、二酸化炭素の骨格です。アセチレンでは、残った二本がそれぞれ隣の炭素の $2p$ と横並びに重なって、互いに垂直な二本の π 結合をつくります。三重結合は σ 結合一本と π 結合二本です。

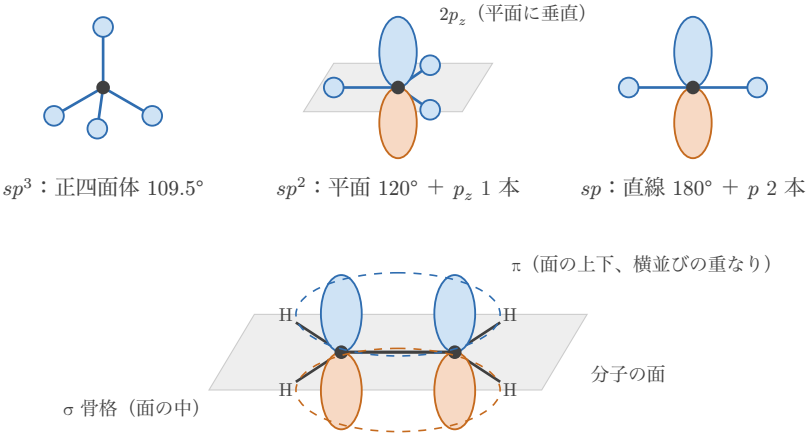


図 7-13　上段は三種の混成軌道の向きです。sp^3 は正四面体、sp^2 は平面 120° で $2p_z$ 一本が平面に垂直に残り、sp は直線で p 二本が残ります。下段はエチレンで、分子の面（灰の平行四辺形、斜めから見た形）の中で、sp^2 混成軌道どうし・混成軌道と H 1s の正面の重なりが σ 骨格（実線）をつくり、面に垂直な $2p_z$ 二本の横並びの重なりが π 結合（破線で囲んだ部分）をつくります。sp^2（上段中）も三本の面を斜めから描いています。

結果の解釈 が、次章以降の基礎になります。ここから先（次章も）、z は分子面に垂直な向きにとります。7.1 節 では z を結合軸にとりましたが、π をつくるのは、どちらでも結合軸に垂直な $2p$ です。エチレンを見てください（図 7-13 下段）。二つの炭素はそれぞれ sp^2 混成で、混成軌道どうしの正面の重なりが C–C の σ 結合を、混成軌道と H 1s の重なりが四本の C–H σ 結合をつくります。この原子どうしをつなぐ強い結合のあつまりを **σ 骨格** と呼びます。一方、混ぜずに残った $2p_z$ は、それぞれの炭素の三本の混成軌道がつくる面に垂直に立っていて、隣の炭素の $2p_z$ と **横並び** に重なります（図 7-1 の下段と同じ重なり方）。これが π 結合です。σ 結合は C–C のまわりにねじっても重なりが変わらないので、σ 骨格だけでは二つの CH_2 の面はそろいません。二つの面を一つの平面にそろえているのは、$2p_z$ どうしが平行なときにいちばんよく重なる π 結合のほうです。

σ 結合は正面から重なるので強く、電子は結合の位置に局在します。π 結合は横並びの重なりなので弱く、その電子は平面の上下にふんわりと広がり、隣にも $2p_z$ があればさらに隣へと広がれます。二重結合と単結合が交互に並んだ共役系で、π 電子が分子全体に非局在化するのはこのためです。しかも π の重なりは、分子がねじれて二つの $2p_z$ が平行でなくなると、ねじれ角 θ の $\cos\theta$ に比例して小さくなり（30° で約 87 %）、90° ねじれて直交すると重なりはゼロになって π 結合は切れます。共役系が平面をとりたがるのも、π 電子の非局在化を保つためです。平面分子で σ 骨格と π 系を別々に扱えるのは、対称性が違うからです。分子面で鏡に映すと、σ は変わらず π だけが符号を変えるので、両者の重なりはゼロになります（図 7-14）。次章のヒュッケル法が π 電子だけを取り出して解けるのは、この性質のおかげです。

要点

同じ原子の $2s$ と $2p$ を足し合わせると、方向のそろった混成軌道ができます（sp^3：正四面体、sp^2：平面 120°、sp：直線）。混成軌道は正面の重なりで強い σ 骨格をつくり、sp^2・sp で混ぜ残した $2p$ は骨格に垂直に立って、横並びの重なりで弱く広がる π 系をつくります。σ 骨格（局在・原子をつなぐ）と π 系（非局在・平面をそろえる・化学的性質の主役）のこの分離が、次章のヒュッケル法（第 8 章）が π 電子だけを扱ってよい根拠です。

よくある誤解

混成軌道は「炭素に最初からある軌道」ではなく、結合相手に合わせて $2s$ と $2p$ を足し合わせた **組み替え** です。孤立した炭素原子の電子配置は $2s^2 2p^2$ のままで（第 4 章）、分子をつくるときに混成と考えると結合の向きと本数がうまく説明できる、というのが混成軌道の位置づけです。

混成の種類は「結合相手と非共有電子対をあわせて、電子対を何方向に向けるか」で決まります。数え方は三段です。(1) 結合している相手の原子を数える（二重結合・三重結合も相手 1 つ。2 本目からは混ぜ残した $2p$ の π で、向きを決めません）。(2) 非共有電子対の数を足す。(3) 方向の数が 4 なら sp^3、3 なら sp^2、2 なら sp。水の O は H 2 つと非共有電子対 2 組で 4 方向（sp^3）、エチレンの C は C 1 つと H 2 つで 3 方向（sp^2）です。

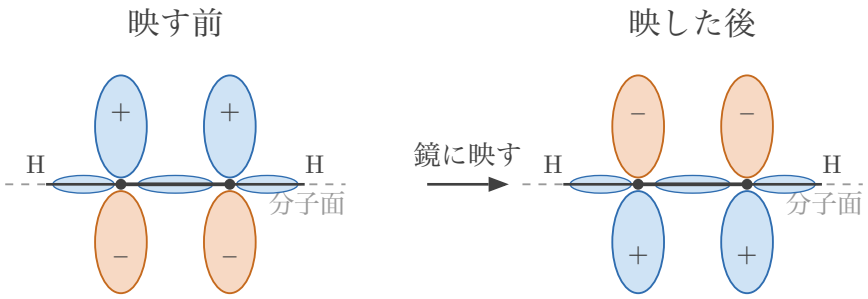


図 7-14　エチレンを分子面で鏡に映した図です。面の中にある σ 骨格（sp^2 混成軌道と C–H）は、形も符号も変わりません。面に垂直な $2p_z$ は上下が入れ替わり、符号が反転します（青と橙が入れ替わる）。このため σ と $2p_z$ の重なりは、面の上（＋）と下（–）で打ち消し合ってゼロになり（β も 0）、σ と π は混ざりません。

発展　sp^2 混成の三本を式で確かめる　試験の範囲外

$2s$ と $2p_x, 2p_y$ を混ぜて xy 平面に三本をつくると、たとえば

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\chi_{2p_x}, \quad h_{2,3} = \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_{2p_x} \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{2p_y} \tag{7.12}$$

です。h_1 は $+x$ 方向を、h_2・h_3 はそこから 120° ずつ回った向きを向きます。係数の二乗を足すと各 h で 1（規格化）、$2s$ の重み 1/3 を三本で足すと 1（$2s$ 一本分）で、「軌道の本数は混ぜても変わらない」ことが式でも確かめられます。

発展　109.5° はどこから出るのか　試験の範囲外

等価な混成軌道の向きは、二本が互いに重ならない（直交する）という条件で決まります。s の割合が s の混成軌道を $h = \sqrt{s}\chi_{2s} + \sqrt{1-s}\chi_{2p}(\boldsymbol{n})$（$\chi_{2p}(\boldsymbol{n})$ は向き $\boldsymbol{n}$ を向いた $2p$）と書くと、向きが角 θ だけ違う二本の重なりは、$2s$ どうしの重なりが 1、$2s$ と $2p$ の重なりが 0、向きの違う $2p$ どうしの重なりが $\cos\theta$ なので

$$s + (1-s)\cos\theta = 0, \quad \cos\theta = -\frac{s}{1-s} \tag{7.13}$$

です。sp^3（$s = 1/4$）なら $\cos\theta = -1/3$ で $\theta = 109.5°$、sp^2（1/3）なら $-1/2$ で 120°、sp（1/2）なら -1 で 180° になります。正四面体の角は、等価な四本を互いに直交させるとこれしかない、という幾何の結果です。水の H–O–H は 104.5°（$\cos\theta = -0.25$）

> で、O–H に向かう軌道の s の割合が 0.2 と 1/4 より少し小さく、残りの s が非共有電子対の軌道に回っていると読めます。

7.3.1　混成軌道と分子軌道は同じ電子分布の二つの読み方（発展）

この節は発展です。次章以降で HOMO・LUMO を「分子全体に広がった軌道」として扱う根拠を述べますが、初読では飛ばして章のまとめへ進んでもかまいません。

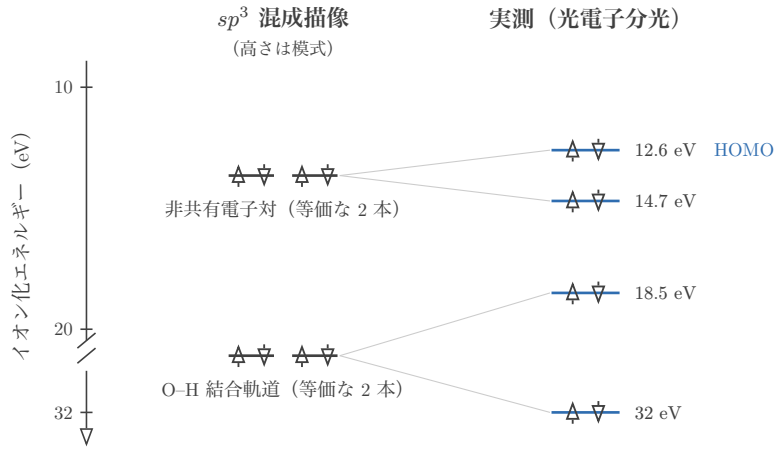


図 7-15　水の軌道エネルギーを、sp^3 混成描像（左）と光電子分光の実測（右）で比べたものです。混成描像では、等価な非共有電子対二本と等価な O–H 結合軌道二本が同じ高さに二組並ぶはずですが、実測のイオン化エネルギーは 12.6、14.7、18.5、32 eV と高さの違う四本です。混成軌道と分子軌道は同じ電子分布の二つの読み方ですが、一本一本の軌道エネルギーに意味があるのは非局在化した分子軌道のほうです。左列の高さは模式で、灰の線は二組が四本に割れる対応を示します。

ここでもう一つ、混乱しやすい点を整理しておきます。本章の前半では、分子軌道を分子全体に広がった（非局在化した）ものとして N_2 や CO の準位図を描きました。ところが混成軌道の描像では、C–H や O–H の結合が「その二原子のあいだに局在した」軌道として現れます。どちらが本当なのでしょうか。答えは、どちらも同じ電子分布を別の形に分けて見ているだけ、です。水 H_2O で比べてみましょう。混成の描像では、酸素が sp^3 に近い四本の軌道を出し、二本が H との σ 結合、二本が非共有電子対になります。分子軌道の描像では、酸素の $2s$・$2p$ と二つの H $1s$ から分子全体に広がる分子軌道を組み、8 個の価電子を下から四本の被占軌道に詰めます。電子の入った軌道どうしを足し引きして組み替えても、分子全体の電子密度と全エネルギーは変わりません。局在した結合軌道は、非局在化した分子軌道を「結合ごと」に組み替えたものにあたります。ただし、組み替えると一本一本の軌道エネルギーは意

味を失います。そのため、軌道のエネルギーを一本ずつ測る実験（光電子分光）に対応するのは非局在化した分子軌道のほうです。実際、水の光電子スペクトルには、およそ 12.6、14.7、18.5、32 eV という高さの違う四本のイオン化エネルギーが現れ、「等価な sp^3 四本」ではなく「高さの違う四本の分子軌道」が見えます（図 7-15）。結合の向きと本数を数えて構造を語るときは混成軌道、軌道エネルギー・HOMO/LUMO・スペクトルを語るときは非局在化した分子軌道。次章以降、本書が π 系の HOMO と LUMO を扱うときは、後者の読み方を使っていることになります。

まとめ

本章では、原子軌道を積み上げて二原子分子の MO ダイアグラムを描きました。学習項目は三つでした。

等核二原子分子の N_2・O_2 では、σ/π の対称性と s–p 混合で軌道順序が決まり、電子を詰めて結合次数を数えました。ここで HOMO（最高被占軌道）と LUMO（最低空軌道）を命名し、O_2 の常磁性が縮重した π^*_{2p} への不対電子として自然に現れることを見ました。

異核二原子分子の CO・HF では、対角項の差 $\alpha_\mathrm{A}-\alpha_\mathrm{B}$ が $E_\pm = (\alpha_\mathrm{A}+\alpha_\mathrm{B})/2 \mp \sqrt{((\alpha_\mathrm{A}-\alpha_\mathrm{B})/2)^2+\beta^2}$ を通じて軌道係数の偏り、すなわち結合の極性を生み、共有結合とイオン結合を連続的につなぐことを確かめました。準位差が大きい極限では、二つの準位が β^2/Δ だけ互いに反発します（二準位の反発）。この式は第 II 部で、反応性と置換基効果を説明するのに使います。

多原子分子では、同じ原子の $2s$ と $2p$ を足し合わせる混成軌道（sp^3・sp^2・sp）で骨格を説明し、原子どうしをつなぐ σ 骨格と、分子面に垂直な $2p_z$ が横並びに重なってできる π 系（二つの CH_2 を同じ平面にそろえる）とが分かれることを見ました。次章のヒュッケル法（第 8 章）では、ここで名づけた HOMO・LUMO の差 ΔE を HOMO–LUMO ギャップとして導入し、第 II 部の「性質を読む物差し」へ渡します。

章末問題

概念確認

1. 二つの原子軌道がよく混ざって強い結合性・反結合性軌道を作るための二つの条件を挙げてください。

2. σ 軌道と π 軌道は、原子軌道のどのような重なり方の違いから生まれますか。結合軸との関係で説明してください。
3. 反結合性軌道に電子が入ると、結合はなぜ弱くなるのですか。結合次数の定義に触れて述べてください。
4. HOMO と LUMO をそれぞれ定義し、分子が「酸化される」「光を吸う」とき、どちらの軌道が関わるかを説明してください。
5. 炭素が sp^3・sp^2・sp のどの混成をとるかは何で決まりますか。エチレンの六つの原子が一つの平面に並ぶ理由と、π 結合が分子面に垂直な $2p_z$ から生まれる理由を、混成の言葉で説明してください。
6. （発展）水分子について、混成軌道の描像（sp^3 四本）と分子軌道の描像（分子全体に広がる被占軌道四本）はどう対応しますか。光電子分光で見えるのはどちらの描像の軌道か、理由とともに述べてください。

図示

1. N_2 の MO ダイアグラムを自分で描いてください。N_2 は s–p 混合が強く、準位は下から σ_{2s}、σ^*_{2s}、二重縮重の π_{2p}、σ_{2p}、二重縮重の π^*_{2p}、σ^*_{2p} の順に並びます。価電子 10 個を下から上向き・下向きの矢印で詰め、HOMO と LUMO に印を付けてください。
2. O_2 の MO ダイアグラムを自分で描いてください。O_2 は s–p 混合が弱く、準位は下から σ_{2s}、σ^*_{2s}、σ_{2p}、二重縮重の π_{2p}、二重縮重の π^*_{2p}、σ^*_{2p} の順（σ_{2p} が π_{2p} の下）に並びます。価電子 12 個を下から詰め、縮重した π^*_{2p} にはフントの規則に従って電子を入れて、不対電子を明示してください。
3. N_2 と O_2 で σ_{2p} と π_{2p} の順序が入れ替わる理由を、s–p 混合の言葉で図に添えて説明してください。

数理演習

1. N_2・O_2・F_2 の結合次数をそれぞれ計算し、結合の強さ（長さ）の順に並べてください。
2. O_2 から電子を 1 個抜いた O_2^+ と、1 個加えた O_2^- の結合次数を求め、O_2 と比べて結合が強まるか弱まるかを述べてください。
3. 異核二原子の永年方程式（$S = 0$）から、解の公式を用いて、結合性軌道（E_+）と反結合性軌道（E_-）のエネルギー

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{B}}}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}}{2}\right)^{2} + \beta^{2}}$$

を導いてください。

4. $\alpha_{\mathrm{A}} = -14$ eV、$\alpha_{\mathrm{B}} = -10$ eV、$\beta = -3$ eV、$S = 0$ のときの $E_{\pm}$ を求め、結合電子がどちらの原子へ偏るかを答えてください。
5. sp 混成軌道 $h_{\pm} = \left(\chi_{2s} \pm \chi_{2p_z}\right)/\sqrt{2}$ について、χ_{2s} と χ_{2p_z} が規格化され互いに直交している（$\int \chi_{2s}\chi_{2p_z}\,\mathrm{d}\tau = 0$）ことを使って、$h_{+}$ が規格化されていること、および h_{+} と h_{-} が直交していること（$\int h_{+}h_{-}\,\mathrm{d}\tau = 0$）を確かめてください。
6. 二準位の反発の近似 β^2/Δ が、どこまで使えるかを確かめます。$\beta = -1.8$ eV の二準位で、(1) 準位差 $\Delta = 7.2$ eV、(2) $\Delta = 2.7$ eV のそれぞれについて、深い準位の押し下げ幅を、近似 β^2/Δ と厳密な式 $\sqrt{(\Delta/2)^2 + \beta^2} - \Delta/2$ で求めてください。近似がよく合うのはどちらですか。理由も答えてください。

応用・説明

1. 液体酸素が磁石に引き寄せられる（常磁性）のはなぜですか。MO ダイアグラムを根拠に説明してください。また、なぜルイス構造ではこれを説明できないのかも述べてください。
2. HF の結合が強く極性をもつ（$\mathrm{H}^{\delta+}-\mathrm{F}^{\delta-}$）ことを、対角項 α_{H} と α_{F} の差と軌道係数の偏りから説明してください。
3. 対角項の差 $|\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}|$ を小さい極限から大きい極限まで動かすと、結合の性格が共有結合からイオン結合へ移り変わります。$E_{\pm}$ の式を使って、この連続的な移り変わりを説明してください。
4. アレン $\mathrm{CH_2=C=CH_2}$ の三つの炭素の混成を、電子対を向ける方向の数から決めてください。また、中央の炭素の混ぜ残した二本の $2p$ が、それぞれどちらの端の炭素と π 結合をつくるかを考えてください。そこから、両端の $\mathrm{CH_2}$ の面（H–C–H を含む面）が互いにどの向きになるかを答えてください。

8

第 8 章

ヒュッケル法

1,3-ブタジエン $CH_2=CH-CH=CH_2$ は、二重結合と単結合が交互に並ぶ「共役系」の、いちばん小さな見本です。構造式のとおりなら、両端の C=C は二重結合、中央の C–C は単結合のはずです。ところが実測の結合長は、両端が 1.34 Å、中央が 1.47 Å。中央はエタンの単結合（1.54 Å）より明らかに短く、いくらか二重結合の性格を帯びています。描いた二重結合が特定の場所に固定されているわけではなく、π 電子が鎖全体に広がり、結合の長さにも効いているのです。こうした π 電子の広がりを、鉛筆と紙だけで（今の私たちならせいぜい電卓で）見通せるようにしたのが、エーリッヒ・ヒュッケルが 1930 年代に提案した大胆な近似でした。

その大胆さの核心は、「分子のつながり方（トポロジー）だけで π 電子のエネルギーが決まる」と言い切ってしまう点にあります。原子間の距離も、積分の細かい値も、いったん脇へ置く。ただ「どの炭素とどの炭素が隣り合っているか」という骨組みだけを行列に書き写し、その固有値問題を解く。それだけで、共役分子のエネルギー準位・電子の分布・結合の強さ、そして本書の後半を貫く HOMO–LUMO ギャップまでが求められます。本章ではまず鎖状のエチレンとブタジエンで手順を身につけ、8.3 節で冒頭の結合長の問いに答えます。ベンゼンのように環に閉じた系は、第 10 章で扱います。

本章は、第 I 部で積み上げてきた「段階的な近似」（第 1 章）の最後の段（段階④）にあたります。変分法と永年方程式（第 6 章）で得た解法を、二原子分子（第 7 章）から共役 π 系へと押し広げます。

この章のねらい

分子の「つながり（トポロジー）」を永年行列式に落とし込み、π 準位と係数を求めます。固有ベクトルから π 電子密度・π 結合次数を計算し、HOMO–LUMO ギャップとフロンティア軌道を導きます。ここで得るギャップが、第 II 部で反応性・色・電子物性を読むための共通の物差しになります。

この章を終えると、次のことができるようになります。

- **永年行列式への翻訳**：共役系のつながり方をヒュッケルの永年行列式に書き写し、近似の意味を述べられる（章末問題 概念 1・2、数理 1・2・6）
- **π 準位と係数**：エチレン・ブタジエン・アリル系の準位と係数を求め、節の数と位相を描ける（章末問題 概念 3、図示 1・2、数理 3）
- **電子密度と結合次数**：係数から q_r と p_{rs} を計算し、電荷分布と結合長の順序に対応づけられる（章末問題 数理 4・5・7、応用 1）
- **HOMO–LUMO ギャップ**：準位図で HOMO・LUMO を指し、鎖長でギャップがどう変わるかを説明できる（章末問題 応用 2）

8.1　π 電子近似と分子トポロジーの行列化

共役分子の電子には、二種類の顔があります。一つは、sp^2 混成軌道の正面の重なりで原子どうしをつなぐ骨格をつくる σ 電子。もう一つは、混成に使われずに残り、その平面に垂直に立った $2p_z$ 軌道の横並びの重なりからできる π 電子です（前章の 7.3 節）。化学の面白いところ（色、反応性、伝導性）のほとんどは、動きやすい π 電子が担っています。そこでヒュッケル法は、思い切って **π 電子だけ** を相手にし、σ 骨格は背景として固定してしまいます。これを **π 電子近似**（π-electron approximation）と呼びます。

定義：共役系（conjugated system）

二重結合（または非共有電子対・空軌道）と単結合が交互に並び、隣接する p 軌道が連続して重なった構造です。π 電子はこの重なりを通じて分子骨格の広い範囲に非局在化します。エチレン・ブタジエン・ベンゼンは、いずれも共役系です。

求めたいもの は、N 個の炭素からなる共役系の π 分子軌道（MO）とそのエネルギーです。各炭素が一つずつ出す p 軌道 $\chi_1, \chi_2, \ldots, \chi_N$ を基底にとり、MO をそれらの線形結合（LCAO, 第 5 章）で書きます。

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \ldots + c_N\chi_N = \sum_{r=1}^{N} c_r\chi_r \tag{8.1}$$

係数 c_r の決め方は、変分法の永年方程式（第 6 章）と同じです。あとは、そこに現れる三つの積分、すなわちクーロン積分 α、共鳴積分 β、重なり積分 S をどう見積もるかです。ヒュッケルは、ここで四つの約束を置きました。

まず、対角のクーロン積分 $H_{rr} = \int \chi_r \hat{H} \chi_r \, \mathrm{d}\tau$ は、炭素ならどの原子でも同じ値 α とします。これは「p 軌道にいる電子がもつ基準のエネルギー」で、負の値です。次に、隣り合う（結合している）炭素どうしの共鳴積分 $H_{rs} = \int \chi_r \hat{H} \chi_s \, \mathrm{d}\tau$ を、共通の値 β とします。これも負の値で、電子が隣の原子へ乗り移ることで得をする「非局在化のもうけ」を表します。そして、隣り合っていない原子間の H_{rs} は 0 と置きます。

$$H_{rs} = \begin{cases} \alpha & (r = s) \\ \beta & (r, s \text{ が結合している}) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases} \tag{8.2}$$

さらに重なり積分についても、$S_{rr} = 1$（規格化）、$r \neq s$ では $S_{rs} = 0$ と割り切ります（δ_{rs} は $r = s$ で 1、それ以外で 0 という記号です）。実際の隣どうしの $2p_z$ の重なりは 0.25 ほどありますが、0 と置いても変わるのは、規格化と、準位の上がり幅と下がり幅の非対称（前章の $1 \pm S$）だけです。永年方程式の $\beta - ES$ は β になります。β は結合をつくる相互作用そのものなので、残します。

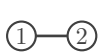
> **定義：ヒュッケル近似**
>
> 共役系の π 電子だけを扱い、(1) 対角項 $H_{rr} = \alpha$、(2) 隣接原子間の $H_{rs} = \beta$、(3) 非隣接原子間の $H_{rs} = 0$、(4) 重なり $S_{rs} = \delta_{rs}$ と置く近似です。分子のエネルギーは「どの原子が隣り合うか」という **つながり方だけ** で決まります。

β を置くかどうかは、隣り合うかどうかだけで決めます。環に閉じた分子では、最初と最後の炭素も隣り合うので、その成分も β です。平面の共役系では β を共通の値とみなしますが、β の大きさは $2p_z$ の重なりで決まるので、結合がねじれると小さくなります（8.2 節）。

この四つの約束の効果は、思った以上に劇的です。永年行列 H の (r, s) 成分は、r と s が結合していれば β、そうでなければ（対角を除いて）0。つまり H という行列は、そのまま分子の **隣接関係の地図** になっているのです。ヒュッケル法は、この隣接関係の行列の固有値と固有ベクトルを求める（線形代数ではこれを **対角化** と

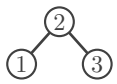
呼びます）手続きです。図 8-1 に、小さな共役系の分子グラフと対応する行列を並べました。

(a) エチレン



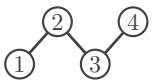
$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

(b) アリル



$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

(c) ブタジエン



$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

図 8-1　エチレン・アリル・ブタジエンの分子グラフ（炭素＝点、結合＝線）と、対応する行列 H です。線で結ばれた二点の成分だけが β、対角はどれも α、あとは 0 です。永年行列式は、この行列の対角から E を引いて行列式にしたものです（エチレンなら $(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$ になる行列式）。

8.2　永年行列式 $= 0$ とエネルギー準位（エチレン）

いちばん小さな共役系、エチレン $\mathrm{CH_2 = CH_2}$ で手を動かしてみましょう。π 系は炭素二つ、p 軌道 χ_1, χ_2 の二個だけです。MO を $\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$ と書き、変分法から導いた永年方程式（第 6 章）に当てはめます。$S_{rs} = \delta_{rs}$ の約束のもとで、連立方程式は次の形です（第 6 章の $(\alpha - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$ で $S = 0$ とし、α・β を一般の行列要素 H_{11}・H_{12} の記号で書いたものです）。

$$\begin{aligned} (H_{11} - E)c_1 + H_{12}c_2 &= 0 \\ H_{21}c_1 + (H_{22} - E)c_2 &= 0 \end{aligned} \tag{8.3}$$

となります。ヒュッケルの約束を入れると $H_{11} = H_{22} = \alpha$、$H_{12} = H_{21} = \beta$ なので、

$$\begin{aligned} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 &= 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 &= 0 \end{aligned} \tag{8.4}$$

です。**物理的な仮定** は、この連立方程式が $c_1 = c_2 = 0$ 以外の解（波動関数が消えない解）をもつこと。線形代数（付録 A.3）が教えるとおり、それには係数行列の行列式が 0 にならなければなりません。これが **永年行列式**です。

$$\det(H - E\mathbf{1}) = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \tag{8.5}$$

行列式を展開すると、

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0 \tag{8.6}$$

これは因数分解できて $(\alpha - E - \beta)(\alpha - E + \beta) = 0$、すなわち

$$E = \alpha + \beta \quad \text{または} \quad E = \alpha - \beta \tag{8.7}$$

二つのエネルギー準位が出てきました。ここで α, β がともに負であることを思い出すと、$\alpha + \beta$ のほうが $\alpha - \beta$ より低い（安定）ことがわかります。低いほうが結合性の π 軌道、高いほうが反結合性の π^* 軌道です（図 8-2）。

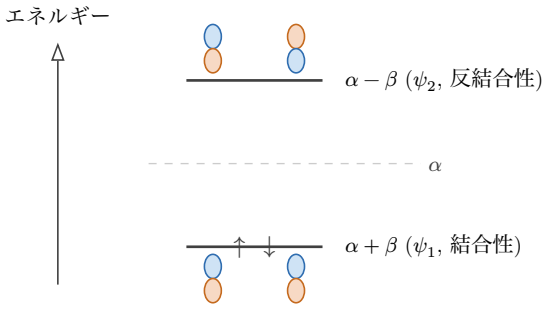


図 8-2　エチレンの π 準位図です。α を基準に、低い $\alpha + \beta$ が結合性 π 軌道（電子二個）、高い $\alpha - \beta$ が反結合性 π^* 軌道（空）で、各準位に位相ローブ（正＝青／負＝橙）を添えています。

よくある誤解

「α や β は正の量だから、$E = \alpha + \beta$ のほうが高い」と考えてしまいがちです。実際には α も β も **負** の量（電子が束縛・安定化されるエネルギー）です。したがって $E = \alpha + \beta$ は α よりさらに **低く**、これが結合性軌道です。$E = \alpha - \beta$ は α より高く、反結合性軌道になります。準位図で「$+\beta$ が下、$-\beta$ が上」となるのは、この符号のためです。

同じことを、次節から使う形で書いておきます。$x = (\alpha - E)/\beta$ と置き、$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$ を β^2 で割ると $x^2 - 1 = 0$、すなわち $x = \pm 1$ です（行列式 $= 0$ という条件は、各行を β で割っても変わりません）。$x = (\alpha - E)/\beta$ の両辺に β を掛けて移すと $E = \alpha - x\beta$ になります。$\beta < 0$ なので、x が負の解ほど α より低い結合性の準位です（$x = -1$ が $\alpha + \beta$）。

それぞれの係数も求めましょう。$E=\alpha+\beta$ を第一式に戻すと $(\alpha-(\alpha+\beta))c_1+\beta c_2=-\beta c_1+\beta c_2=0$、つまり $c_1=c_2$。規格化 $c_1^2+c_2^2=1$ とあわせて $c_1=c_2=1/\sqrt{2}$ です。同様に $E=\alpha-\beta$ では $c_1=-c_2=1/\sqrt{2}$ となります。

$$\begin{aligned}\psi_1&=\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1+\chi_2)\quad(E_1=\alpha+\beta)\\ \psi_2&=\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1-\chi_2)\quad(E_2=\alpha-\beta)\end{aligned}\tag{8.8}$$

低い ψ_1 では二つの p 軌道が同じ符号で足し合わさり、原子間で位相がそろって結合をつくります。高い ψ_2 では符号が反対で、原子間に節ができます（第 3 章）。これは二原子分子の結合性・反結合性軌道（第 7 章）とまったく同じ描像で、エチレンではそれが π 結合として現れているわけです。

要点

エチレン：

$$\begin{aligned}E_1&=\alpha+\beta\quad\left(\psi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1+\chi_2)\right)\\ E_2&=\alpha-\beta\quad\left(\psi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1-\chi_2)\right)\end{aligned}\tag{8.9}$$

$\alpha,\beta<0$ なので $E_1<E_2$。低い E_1 が結合性 π 軌道です。

π 電子は二個。下の準位から詰め、一本に二個まで（パウリの原理、第 4 章）なので、二個とも低い ψ_1 に入ります。したがって π 電子の全エネルギーは

$$E_\pi=2(\alpha+\beta)=2\alpha+2\beta\tag{8.10}$$

です。もし二つの p 軌道が孤立していて相互作用しなければ、電子は α の準位に二個いるだけで 2α。差の 2β は負で、π 結合をつくったことで $2|\beta|$ だけ安定になります。この $2|\beta|$ がエチレンの **π 結合エネルギー** です。ブタジエンやベンゼンのように π 電子がさらに広がる分子では、この「孤立した二重結合ぶん」を差し引いた残りが非局在化エネルギーで、第 9 章で定義し、第 10 章で芳香族性の説明に使います。

この $2|\beta|$ が、二重結合が回転しにくい理由です。片側の $\mathrm{CH_2}$ を $90°$ ねじると、二つの $2p_z$ が直交して重なりがゼロになり（7.3 節）、隣接の成分 β も 0 になります。行列式は対角だけの $(\alpha - E)^2 = 0$ で、二本の準位はどちらも α、π 電子 2 個のエネルギーは 2α です。平面のときの $2\alpha + 2\beta$ より $2|\beta|$ 高いので、回すにはこれだけのエネルギーを外から与えなければなりません。実測の回転障壁（2-ブテンのシス・トランス異性化で約 260 kJ/mol）は、室温の熱エネルギー（$RT \approx 2.5$ kJ/mol）の 100 倍ほどあります。このため室温では、シス形とトランス形は入れ替わりません（障壁から見積もった $|\beta|$ は、第 10 章 で熱化学から決める値と合いません。β は、何を再現させるかで値の変わる経験的な量です）。

発展　ねじる途中の π エネルギー

試験の範囲外

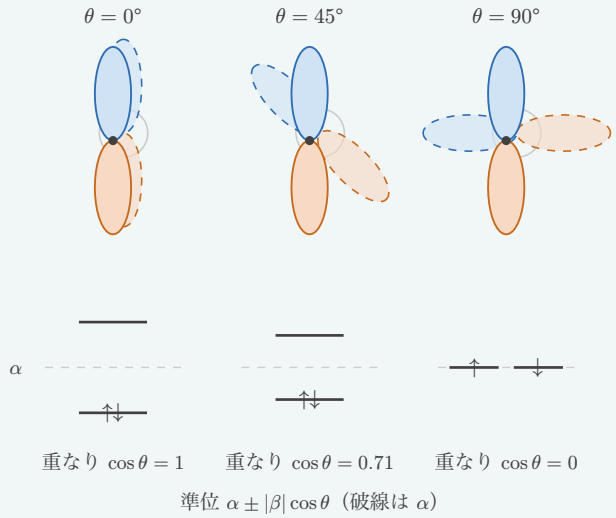


図 8-3　エチレンを C–C 軸のまわりにねじる途中の π 準位です。上は C–C 軸に沿って見た $2p_z$（実線が手前、破線が奥の炭素）、下は準位 $\alpha \pm |\beta|\cos\theta$ と電子です。$90°$ で二本とも α に縮重します。

二重結合を回転させると、二つの $2p_z$ が平行でなくなり、横並びの重なりはねじれ角 θ の $\cos\theta$ に比例して減ります（7.3 節）。共鳴積分もほぼ重なりに比例するので、隣接の成分を β から $\beta\cos\theta$ に置き換えると、準位は $\alpha \pm |\beta|\cos\theta$、π 電子 2 個のエネルギーは

$$E_\pi(\theta) = 2\alpha + 2\beta\cos\theta \tag{8.11}$$

となります（図 8-3）。$30°$ ねじってもまだ 87 % の π 結合が残り、$90°$ で $\cos\theta = 0$ となって π 結合エネルギー $2|\beta|$ を全部失います（本文で見た回転の山の高さです）。$90°$

> では縮重した二本に電子が二個入り（図では一本に一個ずつ）、スピンの向きがそろうか逆かは、電子どうしの反発を入れていないヒュッケル法では区別できません（どちらも 2α）。光を当てて π 電子を一個 π^* へ上げると、$E_\pi = (\alpha+\beta)+(\alpha-\beta) = 2\alpha$ となってねじれの損がなくなり、二重結合は回れます。目の中のレチナールが光でシス形からトランス形へ変わるのは、この仕組みです。

8.3　固有ベクトルから電子密度・結合次数（ブタジエン）

炭素が四つ並んだ 1,3-ブタジエン $\mathrm{CH_2=CH-CH=CH_2}$ に進みます。π 系は $\chi_1,\chi_2,\chi_3,\chi_4$ の四つ。隣り合うのは $(1,2)$、$(2,3)$、$(3,4)$ の三組だけなので、ヒュッケル行列式は次のようになります。

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \tag{8.12}$$

1 と 3、1 と 4、2 と 4 はつながっていないので、その成分が 0。行列の 0 の位置が、そのまま「離れている原子どうし」を表しています。前節と同じく $x=(\alpha-E)/\beta$ を使うと、各行を β で割った形になります。

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \tag{8.13}$$

この四次の行列式を一行目で余因子展開すると、成分 x と 1 に、その行と列を除いた 3×3 の行列式が掛かり（符号は $+,-$）、0 の 2 項は消えます。1 つ目の 3×3 は炭素 3 個の鎖（アリル系）の行列式そのもので、これも一行目で開くと $x(x^2-1)-1\cdot x = x^3-2x$ です。2 つ目は $1\cdot(x^2-1)-1\cdot(0\cdot x-1\cdot 0) = x^2-1$ になります。まとめると

$$x\cdot\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1\cdot\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x^3-2x)-(x^2-1) = x^4-3x^2+1 = 0 \tag{8.14}$$

という x^2 についての二次方程式になります。$y = x^2$ とおいて解の公式を使うと $y = \left(3 \pm \sqrt{5}\right)/2$、すなわち $y = 2.618$ と $y = 0.382$ で、平方根をとると $x = \pm 1.618$ と $x = \pm 0.618$ の四つが得られます。$E = \alpha - x\beta$ に戻せば（$\beta < 0$ に注意）、低いほうから

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + 1.618\beta, \quad E_2 = \alpha + 0.618\beta \\ E_3 &= \alpha - 0.618\beta, \quad E_4 = \alpha - 1.618\beta \end{aligned} \tag{8.15}$$

の四準位が得られます（図 8-4）。π 電子は四個なので、下の二つ ψ_1, ψ_2 が被占、上の二つ ψ_3, ψ_4 が空。節の数は ψ_1 から順に $0, 1, 2, 3$ と一つずつ増え、これは箱の中の粒子（第 2 章）で波が細かくなっていったのとそっくりです。共役鎖は、まさに電子を閉じ込めた「箱」なのです。

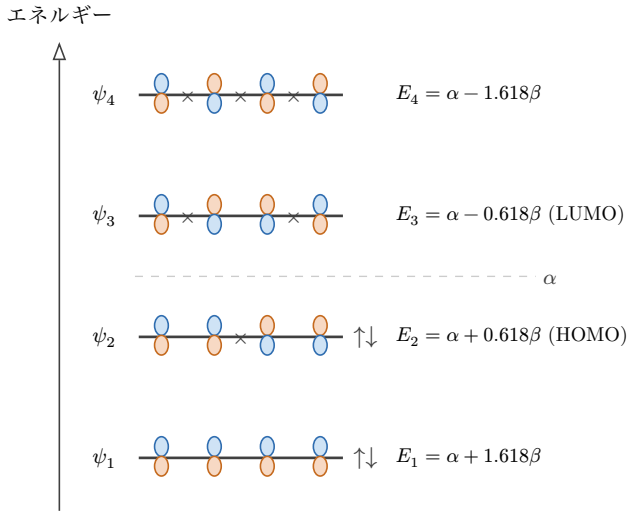


図 8-4　ブタジエンの四準位と各 MO の位相ローブです。ψ_1 から ψ_4 へ上がるにつれ、原子間の節が $0, 1, 2, 3$ と一つずつ増えます。下二つが被占、上二つが空で、ψ_2 が HOMO、ψ_3 が LUMO です。

8.3.1　電子密度と結合次数

行列式の各行は、係数についての連立方程式の一本ずつに対応しています（付録 A.3）。ブタジエンでは

$$xc_1 + c_2 = 0, \quad c_1 + xc_2 + c_3 = 0, \quad c_2 + xc_3 + c_4 = 0, \quad c_3 + xc_4 = 0 \tag{8.16}$$

の四本です。各準位の係数（固有ベクトル）は、求めた x をこの連立方程式に戻せば手で出せます。ψ_1（$x = -1.618$）で、端から順に求めてみましょう。

① 比しか決まらないので、仮に $c_1 = 1$ と置きます。
② 一行目 $xc_1 + c_2 = 0$ から $c_2 = -xc_1 = 1.618$ です。
③ 二行目 $c_1 + xc_2 + c_3 = 0$ から $c_3 = -xc_2 - c_1 = 1.618 \times 1.618 - 1 = 2.618 - 1 = 1.618$ です。
④ 三行目 $c_2 + xc_3 + c_4 = 0$ から $c_4 = -xc_3 - c_2 = 1.618 \times 1.618 - 1.618 = 1.000$ です。
⑤ 四行目 $c_3 + xc_4 = 1.618 + (-1.618)(1.000) = 0$ は、自動的に満たされます（検算）。x が行列式 $= 0$ の解なので、0 で閉じるのです。
⑥ 全体を N 倍して規格化します。$N^2(1^2 + 1.618^2 + 1.618^2 + 1^2) = 7.236N^2 = 1$ から $N = 1/\sqrt{7.236} = 0.372$ です。
⑦ 掛けると $c_1 = c_4 = 0.372$、$c_2 = c_3 = 1.618 \times 0.372 = 0.602$ になります。

どの行も「一つ前 $+$ $x \times$ 自分 $+$ 次 $= 0$」の形をしています（一行目は、一つ前の係数を $c_0 = 0$ と読みます）。移項すると

$$c_{r+1} = -xc_r - c_{r-1} \tag{8.17}$$

で、②〜④はこの式を順に使ったものです。端から順に係数が決まるのは、各行に原子 r とその両隣の係数しか現れないからです。この仕組みを原子ごとの規則として読み直す見方は、この小節の終わりの発展で紹介します。残りの準位も同じ手順で求まり、四つの MO をまとめると 表 8-1 になります（付録 A.3 の 表 A-1 も同じ一覧です）。

表 8-1　ブタジエンの四つの π 分子軌道のエネルギーと係数です。上の準位ほど符号の変わり目（節）が増えます。

軌道	E	c_1	c_2	c_3	c_4	節	電子
ψ_4	$\alpha - 1.618\beta$	0.372	−0.602	0.602	−0.372	3	空
ψ_3	$\alpha - 0.618\beta$	0.602	−0.372	−0.372	0.602	2	空
ψ_2	$\alpha + 0.618\beta$	0.602	0.372	−0.372	−0.602	1	2 個
ψ_1	$\alpha + 1.618\beta$	0.372	0.602	0.602	0.372	0	2 個

被占は ψ_1 と ψ_2 で、ψ_1 では内側の炭素（2, 3）の係数が外側（1, 4）より大きくなっています。ψ_2 は逆に外側が大きく、中央（2–3 間）に節をもちます。ここから二つの化学量を読み取れます。

一つめは **π 電子密度**（π-electron density）q_r。原子 r にどれだけ π 電子が乗っているかで、被占 MO について「その原子の係数の二乗 × 占有電子数」を足し上げます。

$$q_r = \sum_{j\ (\text{被占})} n_j c_{jr}^2 \tag{8.18}$$

ここで n_j は MO ψ_j の占有電子数（0, 1, 2）、c_{jr} は ψ_j の原子 r における係数です。ψ_j に入った電子 1 個は、原子 r の上に c_{jr}^2 の割合で見つかります（どの MO でも $\sum_r c_{jr}^2 = 1$）。それを電子の数 n_j 倍して、被占 MO について足したものが q_r です。中性の炭素は π 系に電子を 1 個ずつ出しているので、q_r が 1 からずれた分 $1 - q_r$ が、その炭素の電荷になります（1 より多ければ負、少なければ正）。

ブタジエンでは、たとえば原子 1 について $q_1 = 2(0.372)^2 + 2(0.602)^2 = 0.277 + 0.725 = 1.0$、原子 2 について $q_2 = 2(0.602)^2 + 2(0.372)^2 = 1.0$ と、$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 1.0$ となり、どの炭素にもちょうど π 電子が一個ずつです。左右の対称から言えるのは $q_1 = q_4$、$q_2 = q_3$ までで、四つとも 1 になるのは、鎖の分子に共通する別の理由によります（この小節の終わりの発展）。イオンやヘテロ原子を含む分子では、この均一さは崩れます。

二つめは、隣り合う原子 r, s の π 結合がどれだけ強いかを表す量で、被占 MO について両原子の係数の積を足し上げます。なぜ積なのかは、ψ_j の 2 乗を開くと分かります。

$$\psi_j^2 = \sum_r c_{jr}^2 \chi_r^2 + 2\sum_{r<s} c_{jr} c_{js} \chi_r \chi_s \tag{8.19}$$

2 乗の項は原子 r の上の電子を、積の項は原子 r と s のあいだにたまる電子を表します。隣り合う二つの係数が同符号なら、あいだで波が強め合って電子がたまり（第 5 章 の ψ_+）、逆符号ならあいだに節ができて寄与は負になります。そこで、隣り合う原子の係数の積を、符号をつけたまま足したものを **π 結合次数**（π bond order）p_{rs} と呼びます。

$$p_{rs} = \sum_{j\ (\text{被占})} n_j c_{jr} c_{js} \tag{8.20}$$

第 7 章の結合次数（結合性電子数と反結合性電子数の差の半分、第 7 章）を、係数の重みをつけて π 結合だけについて数え直したものが、この π 結合次数です。エチレンでは $p_{12} = 2 \cdot \left(1/\sqrt{2}\right)\left(1/\sqrt{2}\right) = 1$ となり、第 7 章流の「π 結合 1 本」と一致します。

ブタジエンでは被占の ψ_1, ψ_2 に電子が二個ずつ入っているので、たとえば 1–2 結合なら

$$p_{12} = 2(0.372 \cdot 0.602) + 2(0.602 \cdot 0.372) = 0.896 \tag{8.21}$$

と計算できます。中央の 2–3 結合は

$$p_{23} = 2(0.602 \cdot 0.602) + 2(0.372 \cdot (-0.372)) = 0.725 - 0.277 = 0.448 \tag{8.22}$$

です（丸める前の係数で計算すると 0.894・0.447 です）。左右の対称から $p_{34} = p_{12}$ です。1–2 結合と 3–4 結合が二重結合的に強く、中央の 2–3 結合は弱いことがわかります。古典的な構造式 $\mathrm{CH_2=CH-CH=CH_2}$ が示す「端が二重結合、中央が単結合」という描像を、この数値が裏づけています。しかも中央の 0.447 という値は、純粋な単結合 (0) よりは大きい値です。中央にもいくらか π 的性格が残っている、つまり電子が鎖全体に非局在化していることを、この π 結合次数が示しています。MO ごとの内訳を描いた 図 8-5 を見ると、中央の 2–3 結合が弱いのは、そこに節をもつ ψ_2 の寄与が負で、ψ_1 の正の寄与を食っているからだとわかります。ブタジエンでは、内側に大きい ψ_1 と外側に大きい ψ_2 で、電子密度の過不足が埋まっています (一般の理由は小節末の発展)。

要点

固有ベクトル（係数 c_{jr}）から二つの化学量が読めます。

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_j n_j c_{jr}^2 \quad (\pi \text{ 電子密度}) \\ p_{rs} &= \sum_j n_j c_{jr} c_{js} \quad (\pi \text{ 結合次数}) \end{aligned} \tag{8.23}$$

和は被占 MO についてとります。q_r は電荷の偏り、p_{rs} は結合の強さ（結合長）を予言します。

よくある誤解

q と p で多い誤りは三つあります。(1) HOMO だけで計算する（ブタジエンの q_1 を ψ_2 だけで出すと 0.72。被占の ψ_1 の 2 個も数えます）。(2) 空の MO にも電子 2 個を数えて足す（全部の MO で足すと、どの炭素も $q_r = 2$、$p_{rs} = 0$ になり、意味を失います）。(3) p_{rs} で係数の符号を落とす（p_{23} が 1.0 になります）。電子が 1 個だけ入った MO は、$n_j = 1$ として和に入れます。

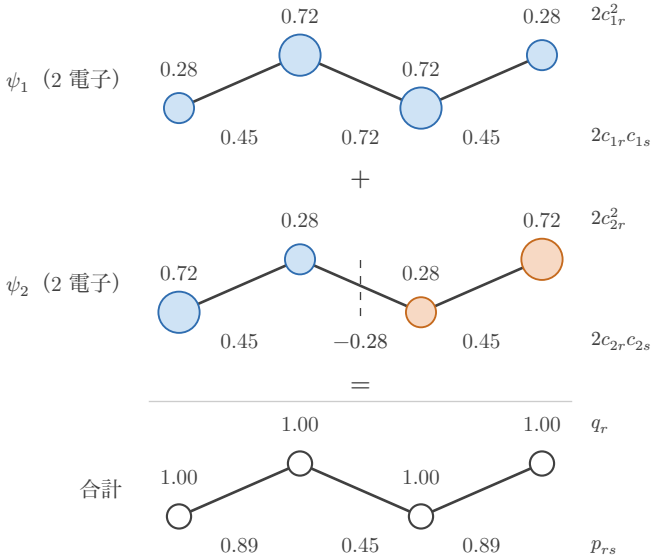


図 8-5　ブタジエンの π 電子密度と π 結合次数を、被占 MO ごとの寄与に分けて示します。上段が ψ_1、中段が ψ_2（いずれも電子二個）、下段がその和で、各炭素の上の数値が $n_j c_{jr}^2$、各結合の下の数値が $n_j c_{jr} c_{js}$ です（小数 2 桁に丸めています）。丸の大きさは $|c_{jr}|$、色は符号（正＝青・負＝橙）を表し、節をまたぐ ψ_2 の 2–3 結合には負の寄与（太字の数値）が入るため、合計の結合次数が小さくなります。

π 結合次数が高い結合ほど短く強い、という対応は実測ともよく合います。ここで章の冒頭の問いに戻りましょう。ブタジエンでは実際に端の C–C が 1.34 Å、中央が 1.47 Å と測られていて、エチレンの二重結合（1.34 Å）とエタンの単結合（1.54 Å）のあいだに中央の結合が収まります。ヒュッケル法という最も粗い近似でも、結合長の長短をおよそ順序づけられるのです。ただし、中央が単結合より短い理由は π の非局在化だけではありません。σ 結合も、sp^3 どうしのエタン（1.54 Å）より sp^2 どうしのほうが短く（sp^3 と sp^2 のプロペンの単結合でも約 1.50 Å）、中央の 1.47 Å にはこの σ の混成の違いも効いています。ヒュッケル法の p_{rs} が数えるのは π の分だけで、結合長の目安と考えるのが安全です（エチレンの $p = 1$ とブタジエンの端の

0.894 がどちらも 1.34 Å なのも、そのためです)。これらの数値を骨格の上に書き込んで並べると（図 8-6)、π 結合次数の大小と結合長の長短がそのまま対応していることが一目でわかります。

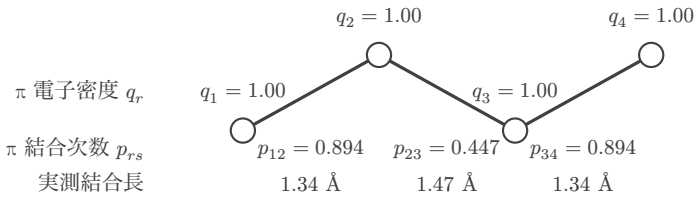


図 8-6　ブタジエンの炭素骨格に、ヒュッケル法で求めた π 電子密度 q_r（各炭素の上）と π 結合次数 p_{rs}（各結合の下)、および実測の結合長を書き込んだものです。結合次数の大きい端の結合ほど短く、小さい中央の結合ほど長くなっています。

発展　中性の鎖では、なぜ $q = 1$ か　試験の範囲外

ブタジエンのような鎖の分子（偶数員環も含む交互炭化水素）では、準位が α を挟んで $\pm$ の組で並び、組の相手は一つおきに符号を変えた係数をもちます（表 8-1 の ψ_1 と ψ_4、ψ_2 と ψ_3)。どの炭素でも全部の MO の係数の 2 乗を足すと 1 なので、下半分の MO だけでは炭素ごとに 1/2、そこに電子が 2 個ずつ入る中性の分子では $q_r = 1$ になります（コールソン・ラシュブルックの定理)。

発展　係数を「両隣の和」の規則として読む　試験の範囲外

本文の漸化式 $c_{r+1} = -xc_r - c_{r-1}$ は、$c_{r-1} + c_{r+1} = -x\,c_r$ と書けば、「両隣の係数の和は、真ん中の係数の $-x$ 倍」という原子ごとの規則（局所則）として読めます。行列の全体を見なくても、一つの原子とその両隣だけを見れば式が立つ、というのがヒュッケル行列の性質です（図 8-7)。

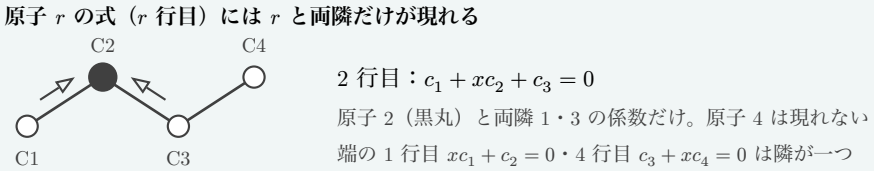


図 8-7　ブタジエンの永年方程式を、行列ではなく原子ごとの局所則の集まりとして読んだ図です。原子 r の式（r 行目）には、r とその両隣の係数だけが現れます。

ブタジエンの準位に現れた 1.618 と 0.618 にも、規則性が見えます。四次方程式 $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$ は $(x^2 - x - 1)(x^2 + x - 1) = 0$ と因数分解でき、$x^2 - x - 1 = 0$ の正の

解 $\left(1+\sqrt{5}\right)/2 = 1.618$ は黄金比、0.618 はその逆数です。鎖が長くなっても局所則の形は変わらないので、鎖状ポリエンの準位は一つの式にまとまります。第 9 章では、この局所則に定在波の形の係数を入れて、炭素 N 個の鎖の準位を一度に求めます。

8.3.2　ヘテロ原子を含む π 系

ここまでの π 系は炭素だけでできていました。窒素や酸素のようなヘテロ原子が π 系に加わっても、手続きは変わりません。変えるのは行列の対角要素だけです。電気陰性な原子は電子を深く束縛するので、その原子の対角要素を炭素の α より低くとり、

$$H_{\mathrm{X\,X}} = \alpha + h\beta \quad (h > 0) \tag{8.24}$$

とおきます。$\beta < 0$ なので $\alpha + h\beta$ は α より低く、h が大きいほど電気陰性な原子を表します。隣接する C–X の非対角要素は、ここでは炭素どうしと同じ β とします。これは第 7 章の異核二原子（$\alpha_{\mathrm{A}} \neq \alpha_{\mathrm{B}}$）を、ヒュッケル法の記号で書き直したものです。

例題：C=N の π 系

炭素と窒素の 2 中心 π 系（π 電子 2 個）で、窒素の対角要素を $\alpha + 0.5\beta$ とします。二つの準位と、結合性軌道で π 電子がどちらの原子に偏るかを求めましょう。

まず、永年行列式を立てます。$x = (\alpha - E)/\beta$ と置くと、炭素の対角要素は x、窒素の対角要素は $(\alpha + 0.5\beta - E)/\beta = x + 0.5$ になります。

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x + 0.5 \end{vmatrix} = x(x+0.5) - 1 = 0 \tag{8.25}$$

次に、この二次方程式を解きます。$x^2 + 0.5x - 1 = 0$ から $x = \left(-0.5 \pm \sqrt{0.25 + 4}\right)/2 = 0.78,\ -1.28$ です。$E = \alpha - x\beta$ に戻すと、

$$E_1 = \alpha + 1.28\beta, \quad E_2 = \alpha - 0.78\beta \tag{8.26}$$

となります。等核のエチレン（$\alpha \pm \beta$）と比べると、結合性軌道は深くなり、反結合性軌道の持ち上がりは小さくなっています。

> 最後に、結合性軌道の係数を求めます。永年方程式の一行目 $xc_{\mathrm{C}} + c_{\mathrm{N}} = 0$ に $x = -1.28$ を入れると $c_{\mathrm{N}} = 1.28 c_{\mathrm{C}}$。規格化 $c_{\mathrm{C}}^2 + c_{\mathrm{N}}^2 = 1$ から $c_{\mathrm{C}} = 0.615$、$c_{\mathrm{N}} = 0.788$ です。π 電子 2 個がこの軌道に入るので、窒素上の π 電子密度は $q_{\mathrm{N}} = 2 \times 0.788^2 = 1.24$、炭素上は $q_{\mathrm{C}} = 0.76$ になります。π 電子は電気陰性な窒素の側へ偏ります。これが C=N 結合の π 分極です。

h を大きくすると、結合性軌道はますますヘテロ原子に、反結合性軌道は炭素に偏ります。準位の離れた二つの軌道は混ざりにくい、という第 7 章の結論のとおりです。置換基やヘテロ原子で HOMO と LUMO を動かす分子設計（第 14 章）は、この対角要素の操作を出発点にしています。

8.4　HOMO–LUMO ギャップとフロンティア軌道（第 II 部への予告）

準位と占有がわかると、分子のいちばん大事な二つの軌道が特定できます。被占軌道のうち最も高いものが **HOMO**（最高被占軌道）、空軌道のうち最も低いものが **LUMO**（最低空軌道）です。名前そのものは二原子分子（第 7 章）で導入しました。ここではその間隔に注目します。

ブタジエンなら、HOMO は ψ_2（$E_2 = \alpha + 0.618\beta$）、LUMO は ψ_3（$E_3 = \alpha - 0.618\beta$）。この二つのエネルギー差が **HOMO–LUMO ギャップ**（HOMO–LUMO gap）ΔE です。

$$\begin{aligned} \Delta E = E_{\mathrm{LUMO}} - E_{\mathrm{HOMO}} &= (\alpha - 0.618\beta) - (\alpha + 0.618\beta) \\ &= -1.236\beta = 1.236|\beta| \end{aligned} \tag{8.27}$$

エチレンでは HOMO $= \alpha + \beta$、LUMO $= \alpha - \beta$ なので $\Delta E = -2\beta = 2|\beta|$。ブタジエンの $1.236|\beta|$ と比べると、炭素が二個から四個へ増えて共役が伸びると、ギャップは狭くなっています（図 8-8）。この傾向は第 9 章でポリエンとして一般化し、鎖が長いほどギャップが縮むことを見ます。箱の中の粒子（第 2 章）で準位が箱型に並び、箱を広げると準位が詰まっていったのと同じ筋道です。

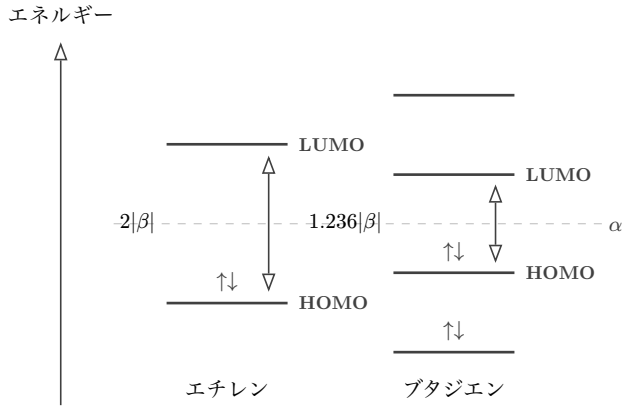


図 8-8　エチレンとブタジエンの準位を並べ、HOMO–LUMO ギャップ ΔE を矢印で示します。炭素が二個から四個へ増えて共役が伸びると、ギャップは $2|\beta|$ から $1.236|\beta|$ へ狭くなります。

なぜ HOMO と LUMO がそれほど大事なのか。化学反応では電子の授受が起こり、いちばん動きやすいのは最もゆるく束縛された HOMO の電子と、最も電子を受け入れやすい LUMO です。二つの分子が出会うとき、一方の HOMO と相手の LUMO は、被占と空の組のなかでいちばんエネルギーが近く、7.2 節 の二準位の反発 β^2/Δ のとおり、近い準位どうしほど強く混ざるからです。この二つを **フロンティア軌道**（frontier orbitals）と呼び、反応性を読む主役になります（第 11 章）。また光を当てたとき、電子は HOMO から LUMO へ飛び移ります。吸収する光のエネルギーはおよそ ΔE で、ΔE が小さいほど長い波長の光を吸います（第 12 章）。さらに原子が多く並ぶと、離散準位が密になって連続的なバンドになり、ΔE も縮んで伝導性が生まれます（第 13 章）。

電子を一個出し入れしたとき、電荷がどの原子に現れるかも、この二つの軌道で読めます。電子を一個抜くと、抜けるのは HOMO の電子です。q_r は $n_j c_{jr}^2$ の和なので、HOMO の電子が 1 個減ると各原子の q_r はちょうど HOMO の c_r^2 ずつ減り、その分だけ正電荷が現れます（電荷が原子に均等に分かれるわけではありません）。電子を一個足すときは、空きのある最も低い軌道に入ります。閉殻の分子ならそれは LUMO で、負電荷は LUMO の c_r^2 の分だけ現れます。ラジカルのように電子が一個だけ入った軌道（半占軌道、SOMO。第 7 章の O_2 の還元と同じ考え方）があれば、足した電子はそこに入ります。たとえばアリルラジカル（π 電子 3 個）では HOMO が中央に節の乗る $\psi_2 = (0.707, 0, -0.707)$ なので、電子を一個抜いたカチオンの正電荷は両端に $+0.5$ ずつ、中央は 0 です。これは有機化学の共鳴構造 $CH_2 = CH - CH_2^+ \leftrightarrow {}^+CH_2 - CH = CH_2$ で、＋を両端に描き中央に描かないのと同じこと

です。ヒュッケル法は、その量（両端に 0.5 ずつ）まで出します。二重結合の位置が半々であることも、カチオンの $p_{12} = p_{23}$ に表れています。電子を一個足したアニオンでも、足した電子は同じ ψ_2 に入り、負電荷は両端に -0.5 ずつ現れます。

被占軌道のうち最高のものが HOMO、空軌道のうち最低のものが LUMO、その間隔が HOMO–LUMO ギャップです。これらのフロンティア軌道は、第 II 部で分子の反応性・色・電子物性を読む共通の物差しになります。

8.4.1　実応用：ヒュッケル法が支える分子設計の第一勘

ヒュッケル法は、今日の精密な量子化学計算に比べれば粗い近似です。それでも現役なのは、**紙の上で分子の傾向を先読みできる** からです。有機半導体や色素、発光材料の分子を設計する研究者は、候補分子を数百・数千と描き分けます。その一つひとつを本格計算にかける前に、「共役をどこまで伸ばすと吸収がどちらへ動くか」「置換基を入れると HOMO と LUMO のどちらがより動くか」を、ヒュッケル的な直感でふるいにかけるのです。

たとえば有機 EL の発光層では、狙った色（$= \Delta E$）を出す共役長を選ぶ必要があります。青色発光には広いギャップ、赤色には狭いギャップ。共役が伸びるほどギャップが縮むというヒュッケルの結論は、この設計の出発点そのものです。同じ論理は色素増感太陽電池の吸収域や、有機トランジスタの電荷輸送にも効いてきます。第 14 章では、この「ギャップを動かす」設計を正面から扱います。ヒュッケル法は、その設計勘を最小のコストで与えてくれる手法なのです。

例題：アリルラジカルのヒュッケル解

炭素三つが直線状につながったアリル系 $\mathrm{CH_2-CH-CH_2}$（π 電子は 3 個）の π 準位を求め、HOMO を特定しましょう。
まず、永年行列式を立てます。隣り合うのは $(1,2)$ と $(2,3)$ だけです。$x = (\alpha - E)/\beta$ と置くと、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \tag{8.28}$$

次に、行列式を展開します。8.3 節 で開いた 3×3 と同じく、一行目で展開すると $x(x^2-1) - 1\cdot x = x^3 - 2x = x(x^2-2) = 0$ です。よって $x = 0,\quad x = \pm\sqrt{2}$ です。

これを $E = \alpha - x\beta$ でエネルギー準位に戻すと（低い順に）

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta, \quad E_2 = \alpha, \quad E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta \tag{8.29}$$

中央の $E_2 = \alpha$ は、孤立した $2p_z$ とちょうど同じ高さの **非結合性軌道** です。非結合性でも軌道であることは変わらず、電子は入れます。入っても π 電子のエネルギーを下げも上げもしません。

最後に、電子を詰めて HOMO を決めます。π 電子は 3 個。ψ_1（結合性）に 2 個、ψ_2（非結合性）に 1 個入ります。したがって HOMO は ψ_2（$E = \alpha$）、これは不対電子をもつラジカルの中心です。ψ_2 の係数を求めると中央炭素の係数が 0 となり、不対電子は両端の炭素にだけ分布します。アリルラジカルが両端で反応しやすいことを、ヒュッケル法が言い当てているのです。三つの準位と係数の形を 図 8-9 に示します。

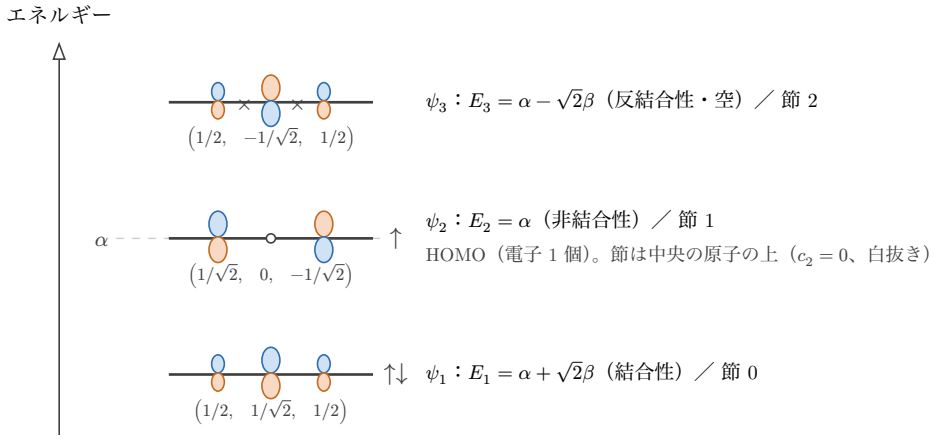


図 8-9　アリルラジカルの三準位と各 MO の位相ローブです。丸の大きさが $|c_r|$、色が符号（正＝青・負＝橙）を表し、ψ_2 の中央炭素は係数が 0 なので白抜きの小丸で示します（第 10 章のベンゼンの ψ_2, ψ_3 でも同じ記法を使います）。ブタジエンでは節がつねに原子のあいだにありましたが、ψ_2 では節が中央の原子の上に乗ります。この ψ_2 が α と同じ高さの非結合性軌道で、不対電子の入る HOMO です。

まとめ

ヒュッケル法は、共役 π 系の「つながり方（トポロジー）」だけを永年行列式に書き写し、その固有値問題を解いて（対角化して）準位と係数を得る近似です。$H_{rr} = \alpha$、隣接 $H_{rs} = \beta$、非隣接 $= 0$、$S_{rs} = \delta_{rs}$ の四つの約束で、行列は分子グラフそのものに

なります。エチレンで $E = \alpha \pm \beta$、ブタジエンで四準位を求め、固有ベクトルから π 電子密度 q_r と π 結合次数 p_{rs} を読みました。被占最高が HOMO、空最低が LUMO、その差が HOMO–LUMO ギャップ ΔE。共役が伸びるとギャップは縮み、この ΔE が第 II 部で反応性・色・伝導性を読む共通の物差しになります。

章末問題

概念確認

1. ヒュッケル法で置く四つの近似（H_{rr}、隣接 H_{rs}、非隣接 H_{rs}、S_{rs}）を挙げ、それぞれの物理的な意味を一言で述べてください。
2. 「分子のエネルギーがつながり方だけで決まる」とは、ヒュッケル行列のどんな性質を指しているのか、β の入る位置に触れて説明してください。
3. α と β はともに負です。エチレンで結合性軌道が $\alpha + \beta$、反結合性軌道が $\alpha - \beta$ のどちらかを、符号の根拠とともに答えてください。

図示

1. エチレンとブタジエンの π 準位図を並べて描き、電子（上向き・下向き矢印）を配置し、HOMO・LUMO とギャップ ΔE を書き入れてください。
2. ブタジエンの四つの MO ψ_1〜ψ_4 について、各原子の p 軌道の符号（位相ローブ）を描き、節の数が $0, 1, 2, 3$ と増えることを確かめてください。

数理演習

1. エチレンの永年行列式 $(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$ を展開し、$E = \alpha \pm \beta$ と係数 c_1, c_2 を自分の手で求めてください。
2. ブタジエンの行列式から $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$ を導き、$x = \pm 1.618, \pm 0.618$ を確かめてください（$x = (\alpha - E)/\beta$）。
3. アリル系（例題）の ψ_2（$E = \alpha$）の係数を、永年方程式に $x = 0$ を代入し、規格化条件から求め、中央炭素の係数が 0 になることを示してください。
4. ブタジエンの被占 MO の係数を使い、結合次数 p_{12} と p_{23} を計算して、$p_{12} > p_{23}$ を確かめてください。

5. アリルカチオン（π 電子 2 個）では、被占軌道は $\psi_1 = \left(1/2, 1/\sqrt{2}, 1/2\right)$ の一つだけです。各炭素の π 電子密度 q_r を求め、中性の炭素（$q_r = 1$）からのずれ $1 - q_r$ を電荷として読み、正電荷がどの炭素に現れるかを答えてください。
6. イソプレン（2-メチル-1,3-ブタジエン）$\mathrm{CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2}$ の π 系に入る炭素はいくつですか。それらに番号を振り、$x = (\alpha - E)/\beta$ の形で永年行列式を書いてください。ブタジエンの行列式と比べて、ヒュッケル法ではイソプレンの π 準位がどうなるかを答えてください。
7. ヘテロ原子 X の対角要素を $\alpha + 0.7\beta$ とした C–X の 2 中心 π 系（π 電子 2 個。非対角要素は β、$S = 0$）について、次に答えてください。(1) 二つの準位を α、β で表してください。(2) 結合性軌道と反結合性軌道の係数 c_{C}・c_{X} を求め、結合性軌道の X 上の π 電子密度 q_{X} を求めてください。(3) この分子に電子を 1 個加えると、加えた電子による負電荷は、C と X のどちらに多く現れますか。

応用・説明

1. ブタジエンで、端の C–C 結合が中央より短く強いのはなぜですか。π 結合次数 p_{rs} を使って説明してください。
2. 共役鎖が長くなると HOMO–LUMO ギャップ ΔE はどう変化しますか。エチレン（$2|\beta|$）とブタジエン（$1.236|\beta|$）を比べ、これが有機 EL の発光色の設計にどう効くかを述べてください。

第 I 部のまとめ

第 I 部では、厳密に解ける模型から出発し、段階的に近似を重ねて現実の分子へ迫ってきました。ここで学んだことを、第 II 部へ進む前にひとまとめにしておきましょう。

出発点は、閉じ込めが生むエネルギーの量子化でした。箱の中の粒子と調和振動子（第 2 章）で量子数・節・零点エネルギーという語彙をつかみ、水素原子の原子軌道（第 3 章）で s・p・d の形と確率密度を得ました。次に、多電子原子（第 4 章）ではスピンとパウリの原理、有効核電荷を導入し、周期律を軌道の言葉で読み解きました。ここまでが「一つひとつの電子がどんな軌道に入るか」の話です。

分子に進むと、原子軌道を足し合わせて分子軌道をつくる LCAO の考え方（第 5 章）が中心になりました。足し合わせの係数は変分原理で決まり、永年方程式という行列の問題に帰着します（第 6 章）。この枠組みを二原子分子（第 7 章）に当てはめて MO ダイアグラムを描き、そこで HOMO と LUMO に名前を与え、混成軌道で多原子分子の σ 骨格と π 系を分けました。最後に共役 π 系へ的をしぼると、計算はさらに単純なヒュッケル法（第 8 章）になり、HOMO–LUMO ギャップ ΔE という一つの量が得られます。

各章の内容を、式一本ずつで振り返っておきます。

- **解ける模型**（第 2 章）：閉じ込めると量子数が現れ、エネルギーはとびとびになります。

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, \quad E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

- **原子軌道**（第 3 章）：三次元の閉じ込めで量子数が三つになり、n が大きさとエネルギーを決めます。

$$\psi = R(r)\,Y(\theta,\varphi), \quad E_n = -13.6\ \mathrm{eV} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

- **多電子原子**（第 4 章）：他の電子は平均場に均され、外側の電子は遮蔽された核電荷を感じます。

$$Z_{\mathrm{eff}} = Z - \sigma$$

- **化学結合**（第 5 章）：分子軌道は原子軌道の重ね合わせで、混ざる強さを共鳴積分が表します。

$$\psi = c_{\mathrm{A}}\chi_{\mathrm{A}} + c_{\mathrm{B}}\chi_{\mathrm{B}}, \quad \beta = \int \chi_{\mathrm{A}}^{*}\hat{H}\chi_{\mathrm{B}}\,\mathrm{d}\tau$$

- **変分法**（第 6 章）：エネルギーを最小にする係数が最良の近似で、二つの準位が結合性・反結合性に分裂します。

$$E[\psi] \geq E_0, \quad E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

- **二原子分子**（第 7 章）：電子を詰めて結合次数を数え、対角項の差が結合の極性を生みます。

$$\text{結合次数} = \frac{N_{\text{結合}} - N_{\text{反結合}}}{2}, \quad E_{\pm} = \frac{\alpha_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{B}}}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}}{2}\right)^{2} + \beta^{2}}$$

- **ヒュッケル法**（第 8 章）：つながり方だけで π 準位が決まり、HOMO と LUMO の差が第 II 部の物差しになります。

$$H_{rs} = \begin{cases} \alpha & (r = s) \\ \beta & (r, s \text{ が隣接}) \\ 0 & (\text{それ以外}) \end{cases}, \quad \Delta E = E_{\mathrm{LUMO}} - E_{\mathrm{HOMO}}$$

七本の式は、どれも「閉じ込めると量子化する」（境界条件が整数を生む）か「重ね合わせると分裂する」（係数 c と β が準位を割る）のどちらかでできています。この振り分けを 図 I-1 に示します。

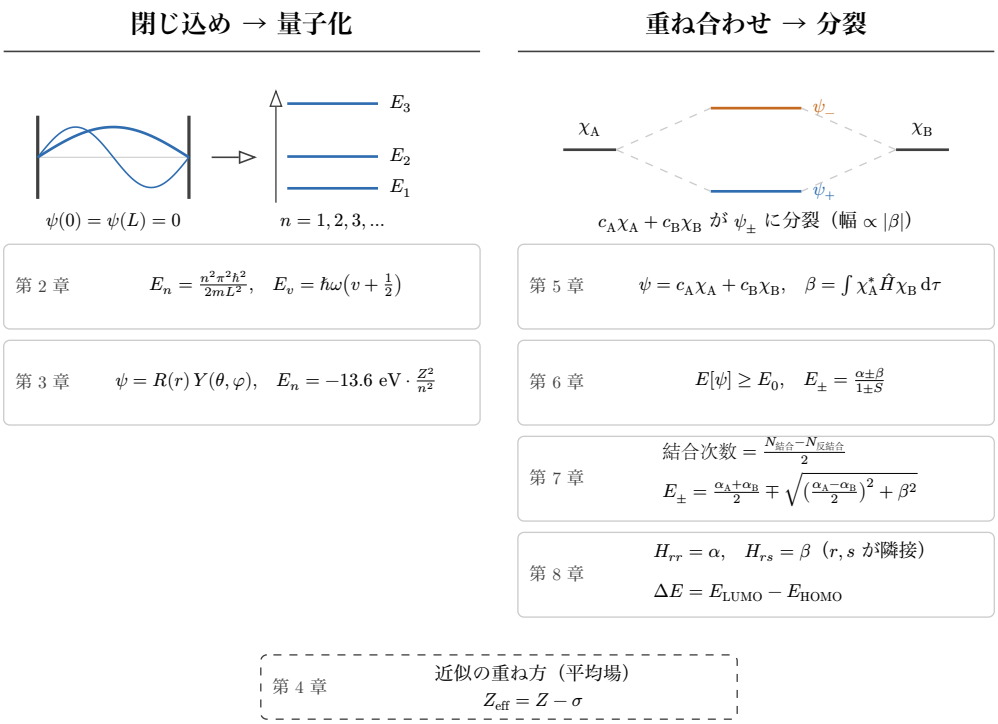


図 I-1　第 I 部で学んだ式は、二つの仕組みのどちらかでできています。左の串は境界条件が整数を生む「閉じ込め → 量子化」（第 2 章、第 3 章）、右の串は係数 c と共鳴積分 β が準位を割る「重ね合わせ → 分裂」（第 5 章〜第 8 章）です。本文の二分類に対し、他の電子を平均場に均す 第 4 章 の $Z_{\mathrm{eff}}=Z-\sigma$ はどちらの仕組みでもない近似の式なので、下に別の帯として置きました。

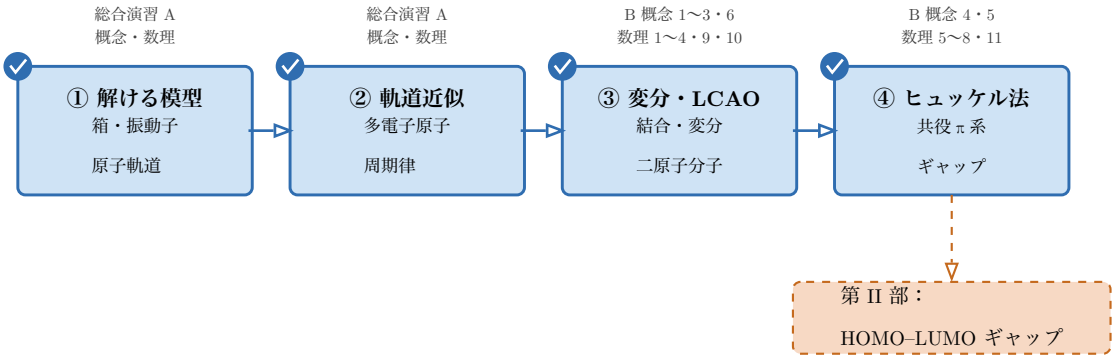


図 I-2　第 1 章で示した本書の道筋（図 1-19）を、第 I 部を終えた地点から見直したものです。四つの段はすべて通過済みで、各段の上には、その段の内容を総合演習 A・B のどの問題で確かめられるかを添えました。破線で描いた第 II 部の箱が、これから向かう先です。

こうして第 I 部は、次の一本道を通ってきたことになります（図 I-2）。

解ける模型 → 原子軌道 → 分子軌道 → ヒュッケル法 → HOMO–LUMO ギャップ

大切なのは、この道のりで身につけた概念、すなわち量子数・軌道・位相・係数・そしてギャップが、近似を捨てるのではなく重ねることで積み上がってきた点です。

第 II 部では、この最後に得た HOMO–LUMO ギャップを、性質を読む物差しとして使います。計算で得たエネルギー・係数・軌道の図を、非局在化・芳香族性・反応・色・伝導・設計へと読み替えていきましょう。物差しは同じ一本、見る性質だけが変わります。

第 I 部 総合演習 B

第 6〜8 章では、変分法と永年方程式から出発して、二原子分子の分子軌道ダイアグラム、そしてヒュッケル法までを積み上げ、HOMO–LUMO ギャップという第 II 部の物差しを得ました。ここでは、その計算を章をまたいで手で解ききる総合演習を用意します。範囲は第 6〜8 章を中心に、第 1〜5 章の基礎（演算子・軌道・LCAO・調和振動子）も含みます。発展節（6.3.2 節のハートリー・フォック法、7.3.1 節の混成軌道と分子軌道の二つの読み方）と各章の発展の箱は含みません。前半の **概念問題** で第 6〜8 章の要点を言葉で確かめ、後半の **数理演習** で永年方程式・固有値・係数の計算を最後まで追ってください。略解は巻末にまとめてあります。

章末問題

概念問題（Concept Inventory）

答えは一〜数文で構いません。ただし「なぜそうなるのか」を自分の言葉で述べてください。どれも、途中でつまずきやすい要点を突いています。

1. 変分原理は「試行関数で計算したエネルギーは、必ず真の基底状態エネルギー以上になる」と主張します。この **以上** という不等号の向きがあるおかげで、私たちは試行関数のパラメータをどう調整すればよいと判断できるのでしょうか。
2. 結合次数について。同じ第 2 周期の等核二原子分子でも、N_2 の結合は強く、F_2 の結合は弱いことが分子軌道から説明できます。結合次数がどのように定義され、なぜ両者で差が出るのかを述べてください。
3. 酸素分子 O_2 は磁石に引き寄せられる（常磁性である）ことが知られています。ルイス構造 $O=O$ ではこの事実が説明できないのに、分子軌道の考え方では自然に説明できます。その理由を、どの軌道に何個の電子がどう入るかに触れて述べてください。
4. HOMO（最高被占軌道）と LUMO（最低空軌道）、そして両者のギャップ ΔE について。ΔE が小さい分子ほど、光の吸収や反応性にどんな傾向が現れると予

想できますか。ギャップを「エネルギーの物差し」として使う意味を述べてください。

5. ヒュッケル法では、π 電子だけを取り出し、クーロン積分 α・共鳴積分 β・重なり積分 S に大胆な近似（$S=0$ とし、β は隣接原子間だけ）を置きました。これほど粗い近似でも、共役分子の性質をうまくとらえられるのはなぜでしょうか。何を捨てて何を残した近似なのかを述べてください。
6. LCAO の三つの積分、重なり積分 S・クーロン積分 α・共鳴積分 β の意味を一言ずつ述べてください。α と β が負になる理由と、S が 0 と 1 のあいだにある理由もあわせて説明し、$\beta=0$ のとき結合性・反結合性の分裂がどうなるかを述べてください。

数理演習

式を最後まで解ききってください。数値には必ず単位を付し、eV・nm を併用してかまいません。永年方程式や固有値の計算は、途中式を残しながら手で進めてください。

1. 二準位系の永年方程式 $\det(H-ES)=0$ を、$H=\begin{pmatrix}\alpha & \beta\\ \beta & \alpha\end{pmatrix}$、$S=\begin{pmatrix}1 & S\\ S & 1\end{pmatrix}$ として書き下してください。行列式を展開すると $(\alpha-E)^2-(\beta-ES)^2=0$ となります。これを因数分解して $(\alpha-E)=\pm(\beta-ES)$ を得る過程を経て、固有値が

$$E_{\pm}=\frac{\alpha\pm\beta}{1\pm S} \tag{8.1}$$

   になることを、途中式を残して導いてください。
2. 前問で $S=0$（重なりを無視）とすると、固有値はどうなりますか。E_+ と E_- が α を中心に β だけ上下に分かれること、および $\beta<0$ のとき E_+ が結合性（低エネルギー）側になることを確かめてください。
3. 水素分子イオン $\mathrm{H_2^+}$ 的な二準位模型で $\alpha=-13.6$ eV、$\beta=-2.0$ eV、$S=0.10$ とします。$E_{\pm}=(\alpha\pm\beta)/(1\pm S)$ に代入して E_+ と E_- を eV 単位で求め、結合性軌道の安定化と反結合性軌道の不安定化が非対称（反結合性側のほうが大きく持ち上がる）になることを数値で確かめてください。
4. 各分子軌道の係数 c_1, c_2 について。E_+ に対応する固有ベクトルが $(c_1,c_2)\propto(1,1)$、E_- に対応するものが $(1,-1)$ になることを、永年方程式 $(\alpha-E)c_1+$

$(\beta - ES)c_2 = 0$ に $S = 0$ の固有値を代入して確かめてください。得られた係数の符号から、結合性・反結合性の位相の違いを説明してください。

5. ブタジエン $\mathrm{CH_2=CH-CH=CH_2}$ の π 系をヒュッケル法で扱います。$S = 0$、対角成分を α、隣接する炭素間の非対角成分を β として、4×4 の永年行列 $H - E\mathbf{1}$ を書き下してください。$x = (\alpha - E)/\beta$ とおくと、永年方程式が

$$\det \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} = 0 \tag{8.2}$$

という形になることを示してください。

6. 前問の 4×4 行列式を展開し、$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$ を導いてください。これを x^2 の二次方程式として解き、$x = \pm 0.618, \pm 1.618$ を求めてください。$x = (\alpha - E)/\beta$ に戻して、ブタジエンの 4 つの π 軌道のエネルギー $E = \alpha + 1.618\beta, \alpha + 0.618\beta, \alpha - 0.618\beta, \alpha - 1.618\beta$ を書き下してください（$\beta < 0$ に注意して低い順に並べること）。

7. ブタジエンの π 電子は 4 個です。前問のエネルギー準位に電子を詰め、全 π 電子エネルギーが $E_\pi = 4\alpha + 4.472\beta$ になることを示してください。同じ炭素 4 個ぶんを、孤立した二重結合 2 本（エチレン 2 分子ぶん、$E = 2(2\alpha + 2\beta) = 4\alpha + 4\beta$）と比べ、その差 0.472β が非局在化による安定化（非局在化エネルギー）であることを確かめてください。$\beta < 0$ なのでこの差は安定化（負のエネルギー）であることも述べてください。

8. ブタジエンで HOMO は $E = \alpha + 0.618\beta$ の軌道、LUMO は $E = \alpha - 0.618\beta$ の軌道です。HOMO–LUMO ギャップ ΔE を β を用いて表してください。一般に共役鎖が長くなるほど $|\beta|$ 換算のギャップが縮むこと（箱の中の粒子で箱を広げると準位間隔が詰まること、第 2 章、に対応します）を、定性的に述べてください。

9. $\mathrm{N_2^+}$ と $\mathrm{O_2^-}$ について、それぞれ MO ダイアグラム（$\mathrm{N_2}$ 型と $\mathrm{O_2}$ 型で σ_{2p} と π_{2p} の順序が違うことに注意）に電子を詰め、結合次数と不対電子の数を求めてください。$\mathrm{N_2}$・$\mathrm{O_2}$ と比べて結合が強まるか弱まるか、常磁性かどうかも答えてください。

10. 異核二原子 AB で $\alpha_{\mathrm{A}} = -12$ eV、$\alpha_{\mathrm{B}} = -9$ eV、$\beta = -2$ eV、$S = 0$ とします。$E_{\pm}$ を求め、結合性軌道の規格化された係数 $c_{\mathrm{A}}, c_{\mathrm{B}}$ と電子分布の比 $c_{\mathrm{A}}^2 : c_{\mathrm{B}}^2$ を計算して、結合電子がどちらの原子へ偏るかを述べてください。
11. 第 8 章の例題で準位を求めたアリル系について、下から二つの軌道の係数は $\psi_1 = \left(1/2, 1/\sqrt{2}, 1/2\right)$、$\psi_2 = \left(1/\sqrt{2}, 0, -1/\sqrt{2}\right)$ です。これを使い、アリルカチオン（π 電子 2 個）・ラジカル（3 個）・アニオン（4 個）について、各炭素の π 電子密度 q_r と結合次数 p_{12} を求めてください。正電荷・負電荷がどの炭素に現れるか、結合次数が三者で変わるかを述べてください。

自己診断（選択式）

四つの選択肢から一つ選んでください。試験と同じ選択式で、各章の「よくある誤解」を選択肢に織り込んであります。巻末の解答には、正解だけでなく、各選択肢がなぜ正しいか、なぜ誤りかを添えています。

1. 変分原理について、誤っている記述を一つ選んでください。
   (a) 試行関数のエネルギー期待値は、真の基底状態エネルギー E_0 を下回らない。
   (b) 二つの試行関数のうち、エネルギーの低いほうがよい近似である。
   (c) 試行関数を工夫すれば、真の値に下から近づけることもできる。
   (d) 等号が成り立つのは、試行関数が真の基底状態そのものであるときだけである。
2. 永年方程式について、正しい記述を一つ選んでください。
   (a) 永年行列式をゼロとおくのは、$c_A = c_B = 0$ 以外の解をもつための条件だからである。
   (b) 永年方程式は、係数 c_A, c_B について非線形な方程式である。
   (c) 固有値の数は、使った原子軌道の数より常に少ない。
   (d) $S \neq 0$ でも、結合性の下がり幅と反結合性の上がり幅は等しい。
3. $\alpha = -13.6$ eV、$\beta = -2.0$ eV、$S = 0$ のとき、E_+ と E_- はいくらですか。
   (a) $E_+ = -15.6$ eV、$E_- = -11.6$ eV
   (b) $E_+ = -11.6$ eV、$E_- = -15.6$ eV
   (c) $E_+ = -14.2$ eV、$E_- = -12.9$ eV
   (d) $E_+ = -15.6$ eV、$E_- = -13.6$ eV

4. 二準位系の固有ベクトルについて、誤っている記述を一つ選んでください。

   (a) $E_+ = \alpha + \beta$ に対応する係数は $(1, 1)$ で、核間に節がない。

   (b) $E_- = \alpha - \beta$ に対応する係数は $(1, -1)$ で、核間に節がある。

   (c) $(1, 1)$ の軌道は、$\beta < 0$ のとき高エネルギー側に来る。

   (d) $S = 0$ で規格化すると、係数の大きさは $1/\sqrt{2}$ になる。

5. $\mathrm{N_2}$ と $\mathrm{O_2}$ の MO ダイアグラムについて、誤っている記述を一つ選んでください。

   (a) $\mathrm{N_2}$ の結合次数は 3、$\mathrm{O_2}$ は 2 である。

   (b) $\mathrm{O_2}$ の常磁性は、縮重した π^*_{2p} に不対電子が 2 個入ることで説明される。

   (c) $\mathrm{N_2}$ では σ_{2p} が π_{2p} より低い。

   (d) $\mathrm{O_2^+}$ の結合次数は 2.5 で、$\mathrm{O_2}$ より結合が強い。

6. HOMO と LUMO について、正しい記述を一つ選んでください。

   (a) HOMO は、電子の入った軌道のうち最もエネルギーの高いものである。

   (b) LUMO は、電子の入った軌道のうち最もエネルギーの低いものである。

   (c) 分子が光を吸収するとき、電子は LUMO から HOMO へ移る。

   (d) HOMO–LUMO ギャップが小さいほど、吸収する光は短波長になる。

7. 異核二原子 AB（$\alpha_\mathrm{A} < \alpha_\mathrm{B}$、$S = 0$）について、誤っている記述を一つ選んでください。

   (a) 結合性軌道のエネルギーは α_A より低い。

   (b) 結合性軌道の係数は、電気陰性度の大きい A の側が大きい。

   (c) $|\alpha_\mathrm{A} - \alpha_\mathrm{B}|$ を大きくすると、結合性軌道はますます A の原子軌道に近づき、イオン結合的になる。

   (d) $|\alpha_\mathrm{A} - \alpha_\mathrm{B}|$ を大きくすると、分裂幅 $E_- - E_+$ は小さくなる。

8. ヒュッケル法の近似について、誤っている記述を一つ選んでください。

   (a) 対角要素はすべて α、隣接原子間の非対角要素は β、非隣接は 0 とする。

   (b) 重なり積分 S は、隣接原子間でも 0 とする。

   (c) α と β は正の量なので、$E = \alpha + \beta$ が反結合性軌道である。

   (d) 永年行列式は、分子のつながり方（トポロジー）だけで決まる。

9. ブタジエンの準位（$x = \pm 0.618, \pm 1.618$）について、誤っている記述を一つ選んでください。

   (a) 準位は低い順に $\alpha + 1.618\beta$、$\alpha + 0.618\beta$、$\alpha - 0.618\beta$、$\alpha - 1.618\beta$ である。

   (b) 全 π 電子エネルギーは $4\alpha + 4.472\beta$ である。

(c) 非局在化エネルギーは 0.472β で、$\beta < 0$ なので安定化である。

(d) HOMO–LUMO ギャップは $0.618|\beta|$ である。

10. アリルラジカルについて、正しい記述を一つ選んでください。

(a) 三つの準位は $\alpha + \sqrt{2}\beta$、α、$\alpha - \sqrt{2}\beta$ で、HOMO は非結合性軌道 α である。

(b) 不対電子は中央の炭素に局在する。

(c) 非結合性軌道の係数は、三つの炭素で等しい。

(d) π 電子は 4 個である。

第 I 部を終えて

解ける模型（段階①）から軌道近似（②）、変分法と LCAO（③）、そしてヒュッケル法（④）まで、第 1 章で示した四つの段をすべて通過しました。ここまでで身につけたのは、準位・係数・位相と、それらを一つの数にまとめた HOMO–LUMO ギャップ ΔE です。第 II 部では、このギャップを物差しにして、同じ共役 π 系の反応・色・伝導を読んでいきます。

付録 A　数学的準備

本書の本文は化学と物理の筋に集中させたいので、途中で使う数学の道具立てはこの付録にまとめました。どれも高校〜大学初年級の内容ですが、量子化学で「どう使うか」に的をしぼって、必要最小限を具体例つきで復習します。本文で数式に詰まったら、対応する節に戻ってきてください。

A.1　三角関数・微分方程式・一次近似（第 1・2・7・9・13 章）

サインとコサイン

$\sin\theta$ と $\cos\theta$ は、角度 θ とともに -1 から $+1$ のあいだをなめらかに往復する関数です。θ が 2π 進むともとに戻る（周期 2π）ことと、特別な値

$$\sin 0 = 0,\quad \cos 0 = 1,\quad \sin\pi = 0,\quad \sin(\pi/2) = 1$$

を覚えておけば十分です。とくに大切なのは、微分すると互いに移り合うという性質です。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\sin(kx) = k\cos(kx),\quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\cos(kx) = -k\sin(kx)$$

ここで k は定数、$\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ は「x で微分する」という記号です。これをもう一度微分すると

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\sin(kx) = -k^2\sin(kx)$$

となり、二階微分するともとの関数に $-k^2$ を掛けた形に戻ります。コサインでも同じです。

加法定理と和積公式

角度の和の三角関数は、加法定理

$$\sin(A \pm B) = \sin A\cos B \pm \cos A \sin B, \quad \cos(A \pm B) = \cos A \cos B \mp \sin A \sin B$$

で展開できます。上の二式を足したり引いたりして $A = (X+Y)/2$、$B = (X-Y)/2$ と置き直すと、二つの三角関数の和や差を積に直す **和積公式**

$$\sin X + \sin Y = 2\sin\left(\frac{X+Y}{2}\right)\cos\left(\frac{X-Y}{2}\right), \quad \cos X - \cos Y = -2\sin\left(\frac{X+Y}{2}\right)\sin\left(\frac{X-Y}{2}\right)$$

が得られます（$\cos X + \cos Y = 2\cos((X+Y)/2)\cos((X-Y)/2)$ も同様）。第 9 章でポリエンの準位の式と HOMO–LUMO ギャップを導くとき、この二つを使います。

加法定理で $A = B = \theta$ とおくと $\cos 2\theta = \cos^2\theta - \sin^2\theta = 1 - 2\sin^2\theta$ となり、ここから **半角公式**

$$\sin^2\theta = \frac{1 - \cos 2\theta}{2}$$

が得られます。$\sin^2$ を一周期にわたって積分すると、$\cos 2\theta$ の項は山と谷が打ち消し合ってゼロになり、平均値 $1/2$ だけが残ります。第 2 章で箱の中の粒子の波動関数を規格化するときに使います。

二階線形微分方程式

いま見た性質から、次の微分方程式が主役になります。

$$y'' = -k^2 y$$

ここで $y = y(x)$ は求めたい関数、y'' はその二階微分です。この式は「二階微分したら、もとの自分に $-k^2$ を掛けたものになる関数はどれか」と尋ねています。答えはさきほどのサイン・コサインで、一般解は両者を足し合わせた

$$y(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx)$$

と書けます。A と B は、まだ決まっていない任意の定数です。実際に代入すれば $y'' = -k^2(A\sin(kx) + B\cos(kx)) = -k^2 y$ となり、確かに方程式を満たします。

境界条件の使い方

二つの定数 A, B は、関数が満たすべき端の条件（**境界条件**）で決まります。たとえば「$x=0$ と $x=L$ で $y=0$」という条件を課してみましょう。まず $y(0)=0$ を入れると、 $\sin 0 = 0$・$\cos 0 = 1$ なので

$$y(0) = A\cdot 0 + B\cdot 1 = B = 0$$

となり $B=0$ が決まります。残った $y(x) = A\sin(kx)$ に $y(L)=0$ を課すと、$A=0$ では関数が消えてしまうので、$\sin(kL)=0$ でなければなりません。sin がゼロになるのは角度が π の整数倍のときなので、

$$kL = n\pi \quad\Rightarrow\quad k = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

と、k がとびとびの値に選ばれます。両端をゼロにする条件を課すと整数 n が現れます。これがそのまま第 2 章の「箱の中の粒子」で量子数が現れる仕組みです。

一次近似（小さな変化の見積もり）

関数 $f(x)$ の x を少しだけ δ 動かしたときの変化は、その点での傾き（微分）を使って

$$f(x+\delta) \approx f(x) + f'(x)\,\delta$$

と見積もれます。曲線を、その点での接線で置き換える近似です。たとえば $\cos(\theta+\delta) - \cos\theta \approx -\sin\theta\cdot\delta$、また $\sqrt{1+\varepsilon} \approx 1 + \varepsilon/2$（$f(x)=\sqrt{x}$ の $x=1$ での傾きが $1/2$）です。第 13 章で準位の間隔を見積もるときと、A.3 の二準位問題で使います。

A.2　複素数・極座標（第 3・10 章）

複素数

二乗すると -1 になる数を虚数単位といい、i で表します（$i^2 = -1$）。実数 a, b を使って $z = a + bi$ の形に書ける数を **複素数** と呼び、a を実部、b を虚部といいます。複素数の絶対値（大きさ）は

$$|z| = \sqrt{a^2 + b^2}$$

で定めます。量子力学では波動関数 ψ が複素数の値をとり、その大きさの二乗 $|\psi|^2$ が確率密度という実数の量になります。$|z|^2 = z^* z$（$z^* = a - bi$ は共役複素数）と書けることも覚えておくと便利です。

オイラーの式

複素数と三角関数を結ぶ、量子化学でくり返し使う関係が **オイラーの式** です。

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$$

左辺は指数関数、右辺はサインとコサインの組で、角度 θ の点を単位円の上に置いたものと読めます。$\left|e^{i\theta}\right| = \sqrt{\cos^2\theta + \sin^2\theta} = 1$ なので、$e^{i\theta}$ は大きさ 1 のまま偏角だけが θ の複素数です。たとえば $\theta = \pi$ を入れると $e^{i\pi} = \cos\pi + i\sin\pi = -1$ という有名な関係が得られます。波が空間を進む様子や、原子軌道の角度部分を表すときに、この形が自然に現れます。複素数の平面上での見え方を 図 A-1 にまとめました。

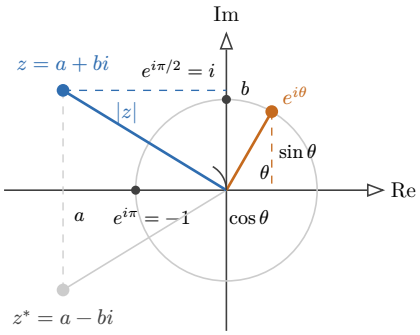


図 A-1　複素平面です。複素数 $z = a + bi$ は横に実部 a、縦に虚部 b をとった平面の一点で、絶対値 $|z| = \sqrt{a^2 + b^2}$ は原点からの距離、共役 $z^* = a - bi$ は実軸での鏡映です。オイラーの式 $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$ は単位円上の角度 θ の点を表し、$\theta = \pi/2$ で i、$\theta = \pi$ で -1 になります。

三次元の極座標

原子の中の電子を扱う第 3 章では、直交座標 (x, y, z) より、原点（原子核）からの距離と向きで位置を測る **極座標**（球座標）(r, θ, φ) が便利です。

- $r \geq 0$：原点からの距離（動径）。
- θ（$0 \leq \theta \leq \pi$）：z 軸からの傾き。
- φ（$0 \leq \varphi < 2\pi$）：xy 平面内で x 軸から測った回転角。

直交座標との対応は

$$x = r\sin\theta\cos\varphi, \quad y = r\sin\theta\sin\varphi, \quad z = r\cos\theta$$

です。原子核が原点にあり、電子の感じる力が距離 r だけで決まる（球対称）ため、この座標だと波動関数が「距離だけの部分」と「向きだけの部分」にきれいに分かれます。この分離が、s, p, d のような軌道の形（角度部分）と、原子核からの広がり（動径部分）を別々に議論できる理由です。

A.3　線形結合・行列・固有値・偏微分（第 5〜9・11・12・14 章）

ベクトルの線形結合

いくつかの原子軌道 $\chi_1, \chi_2, \ldots, \chi_N$ に、それぞれ係数 $c_1, c_2, \ldots, c_N$ を掛けて足し合わせた

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \ldots + c_N\chi_N = \sum_{r=1}^{N} c_r\chi_r$$

を **線形結合** といいます。本書で分子軌道を「原子軌道の線形結合（LCAO）」として組み立てるとき（第 6 章、第 8 章）、この形が主役になります。係数 c_r の大小が、その原子軌道が分子軌道にどれだけ寄与するかを表します。

行列と行列式

数を長方形に並べたものを **行列** といいます。2×2 の行列とその **行列式**（determinant）は

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \quad \det A = \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc$$

で定義されます。行列式は一つの数で、これが 0 になるかどうかが後で決定的な意味をもちます。

固有値問題

行列 A をベクトル $\boldsymbol{x}$ に作用させたとき、向きが変わらず大きさだけが λ 倍になる、すなわち

$$A\boldsymbol{x} = \lambda\boldsymbol{x}$$

を満たす特別な $\boldsymbol{x}$（固有ベクトル）と数 λ（**固有値**）を求める問題を **固有値問題** といいます。量子力学のシュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ は、まさにこの形をしてい

て、エネルギー E が固有値、状態 ψ が固有ベクトルにあたります。一般のベクトルと固有ベクトルの違いを 図 A-2 に描きました。

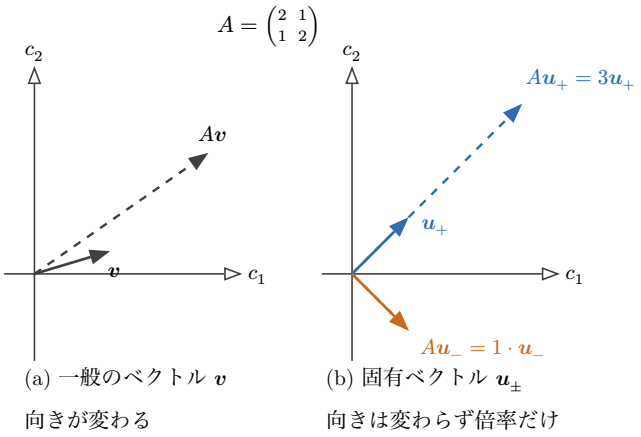


図 A-2　固有ベクトルの意味です。行列 $A = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ を一般のベクトル $\boldsymbol{v}$ に作用させると向きが変わりますが（a）、固有ベクトル $\boldsymbol{u}_\pm = (1, \pm 1)/\sqrt{2}$ は向きを保ち、倍率（固有値 3 と 1）だけが変わります（b）。ヒュッケル行列 $\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$ でも同じ二つの向きが固有ベクトルで、$(1,1)/\sqrt{2}$ が ψ_+（倍率 $\alpha+\beta$）、$(1,-1)/\sqrt{2}$ が ψ_-（倍率 $\alpha-\beta$）に対応します。線形代数の固有ベクトルが、分子軌道の係数そのものです。

永年方程式の意味

$A\boldsymbol{x} = \lambda \boldsymbol{x}$ を移項すると $(A - \lambda \mathbf{1})\boldsymbol{x} = \mathbf{0}$（$\mathbf{1}$ は単位行列）となります。$\boldsymbol{x} = \mathbf{0}$ という自明な答え以外に解をもつには、係数の行列式がゼロでなければなりません。分子軌道では重なり積分 S が入るため、これは

$$\det(H - ES) = 0$$

という形になります。これが **永年方程式**（secular equation）です。この式は「ψ が消えずに残る（＝意味のある分子軌道が存在する）ような E はどれか」を問うており、これを解くと許されるエネルギー E が定まります。第 6 章〜第 8 章で、この行列式を実際に展開してエネルギー準位を求めます。

偏微分と極値

変数が二つ以上ある関数 $f(x, y)$ を、片方だけ動かして微分したものを **偏微分** といい、$\partial f/\partial x$、$\partial f/\partial y$ と書きます（他の変数は定数とみなす）。一変数の関数が極大・極小で $\mathrm{d}f/\mathrm{d}x = 0$ になったのと同じように、多変数でも極値では **すべての** 偏微分が同時にゼロになります。

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 0$$

変分法（第 6 章）では、エネルギーを係数 c_i の関数とみなし、これを最小にする条件 $\partial E/\partial c_i = 0$ を課します。その連立条件を整理したものが、上の永年方程式にほかなりません。つまり「エネルギーを最小にする係数を探す」という物理の条件が、偏微分を通じて行列式の計算に書き換えられるのです。

積分記号 $\int \dots \mathrm{d}\tau$ と期待値

第 5 章以降では、波動関数を空間全体で足し上げる積分がくり返し現れます。$\mathrm{d}\tau$ は「体積の小片」を表す略記で、三次元なら $\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$、積分範囲は空間全体です。この記号で書ける三つの量を押さえておきましょう。

- **規格化**：$\int |\psi|^2 \,\mathrm{d}\tau = 1$。粒子がどこかに必ずいる（確率の合計が 1）という条件です。
- **直交**：$\int \psi_j^* \psi_k \,\mathrm{d}\tau = 0$ $(j \neq k)$。異なる固有関数は「重なりがない」ことを意味し、上の規格化とあわせて **直交規格性** $\int \psi_j^* \psi_k \,\mathrm{d}\tau = \delta_{jk}$ と書きます（δ_{jk} は $j = k$ で 1、それ以外で 0）。積の正負がどう打ち消すかを 図 A-3 に描きました。
- **期待値**：物理量 A に対応する演算子 $\hat{A}$ について $\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi \,\mathrm{d}\tau$（$\psi$ は規格化ずみ）。その状態で A を何度も測ったときの **平均値** です。本書の本文で扱う軌道と波動関数はすべて実関数（$\psi^* = \psi$）なので、本文では $*$ を付けずに $\int \psi \hat{A} \psi \,\mathrm{d}\tau$ のように書きます（反結合性軌道の σ^*・π^* の $*$ は、別の意味の記号です）。変分法（第 6 章）の $E[\psi]$ は、規格化していない ψ でも使えるように分母で $\int \psi^* \psi \,\mathrm{d}\tau$ を割ったエネルギーの期待値です。

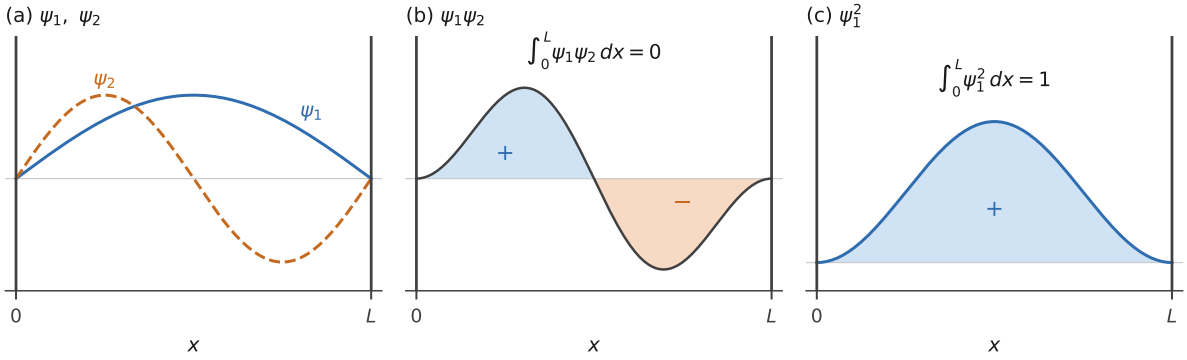


図 A-3　直交と規格化を、積の面積で見た図です。箱の中の粒子の ψ_1 と ψ_2（a）はどちらも箱の全域に広がっていて「場所を分けている」わけではありませんが、積 $\psi_1\psi_2$（b）は正の面積（淡い青）と負の面積（淡い橙）がちょうど打ち消して $\int \psi_1\psi_2\,\mathrm{d}x = 0$ になります。これが直交です。一方 ψ_1^2（c）は全域で正なので面積は打ち消さず、それを 1 に揃えるのが規格化です。A.1 で $\sin^2$ の平均が $1/2$ になったのも、$\cos 2\theta$ の山と谷が同じように打ち消した結果です。

第 5 章の §5.1 末の発展に出る $\nabla\psi$ は ψ の **勾配** で、x, y, z 方向の傾き $(\partial\psi/\partial x, \partial\psi/\partial y, \partial\psi/\partial z)$ を並べたものです。$|\nabla\psi|^2$ はその大きさの二乗、つまり「波がどれだけ急に変化しているか」を測ります。

行列式が 0 でなければならない理由

2×2 の連立方程式 $ac_1 + bc_2 = 0$、$cc_1 + dc_2 = 0$ を考えます。$ad - bc \neq 0$ なら、第一式 $\times d$ から第二式 $\times b$ を引いて $(ad-bc)c_1 = 0$、すなわち $c_1 = 0$、続けて $c_2 = 0$ しか残りません。$c_1 = c_2 = 0$ 以外の解が欲しければ、$ad - bc = 0$ が必要です。これが永年行列式 $= 0$ を要求する理由で、行列のサイズが増えても同じです。

3×3・4×4 の行列式：余因子展開

大きな行列式は、一行目の各成分に「その行と列を取り除いた小さい行列式」を掛け、符号を $+, -, +, -, \ldots$ と交互に付けて足します（**余因子展開**）。3×3 では

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{vmatrix} = a\begin{vmatrix} e & f \\ h & i \end{vmatrix} - b\begin{vmatrix} d & f \\ g & i \end{vmatrix} + c\begin{vmatrix} d & e \\ g & h \end{vmatrix}$$

です。アリル系（第 8 章 の例題）の行列式に当てはめると

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x\cdot x - 1\cdot 1) - 1\cdot(1\cdot x - 1\cdot 0) + 0 = x^3 - 2x$$

となります。ブタジエンの 4×4 も同じ手順です。一行目の非ゼロ成分は x と 1 の二つだけなので、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1\cdot\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

一つめの 3×3 はいま求めた x^3-2x。二つめは一行目で展開して $1\cdot(x\cdot x-1\cdot1)-1\cdot(0\cdot x-1\cdot0)+0=x^2-1$。よって

$$x(x^3-2x)-(x^2-1)=x^4-3x^2+1=0$$

です。$y=x^2$ とおけば $y^2-3y+1=0$ という見慣れた二次方程式で、解の公式から $y=\left(3\pm\sqrt{5}\right)/2$、数値では $y=2.618$ と 0.382。平方根をとって $x=\pm1.618$、±0.618 が四つの解です。

固有ベクトル（係数）の求め方

求めた x を永年方程式に戻すと、係数の **比** が決まります。ブタジエン（$xc_1+c_2=0$、$c_1+xc_2+c_3=0$、$c_2+xc_3+c_4=0$）で $x=-1.618$ を入れると、上から順に $c_2=1.618c_1$、$c_3=1.618c_2-c_1=1.618c_1$、$c_4=1.618c_3-c_2=c_1$ と、すべて c_1 の倍数で決まります。最後に規格化 $c_1^2+c_2^2+c_3^2+c_4^2=1$ で c_1 の大きさを決めます。四つの準位すべてについて同じ手順を踏むと、表 A-1 になります（符号の並びが節の数を表します）。

表 A-1　ブタジエンのヒュッケル係数です。$x=(\alpha-E)/\beta$ で、ψ_1 から ψ_4 へ符号の変わり目（節）が $0,1,2,3$ と増えます。

準位	x	c_1	c_2	c_3	c_4
ψ_1	-1.618	0.372	0.602	0.602	0.372
ψ_2	-0.618	0.602	0.372	-0.372	-0.602
ψ_3	$+0.618$	0.602	-0.372	-0.372	0.602
ψ_4	$+1.618$	0.372	-0.602	0.602	-0.372

二つの準位の相互作用（二準位問題）

エネルギー α_{A} と α_{B} の二つの軌道が相互作用 β で混ざるとき、第 7 章で導いた

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{B}}}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}}{2}\right)^{2} + \beta^{2}}$$

が成り立ちます。準位差 $\Delta = |\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}|$ が相互作用 $|\beta|$ よりずっと大きいとき、根号は $\sqrt{1+\varepsilon} \approx 1 + \varepsilon/2$（$\varepsilon$ が小さいとき。A.1 の一次近似）を使って

$$\sqrt{\frac{\Delta^{2}}{4} + \beta^{2}} = \frac{\Delta}{2}\sqrt{1 + \frac{4\beta^{2}}{\Delta^{2}}} \approx \frac{\Delta}{2} + \frac{\beta^{2}}{\Delta}$$

と近似できます。したがって、低いほうの準位は β^{2}/Δ だけ **押し下げられ**、高いほうは同じ量だけ **押し上げられ** ます。この「安定化はおよそ β^{2}/Δ、つまり準位が近いほど大きい」という結果が、第 11 章で HOMO と LUMO の組み合わせだけが効く理由であり、第 14 章で置換基が HOMO や LUMO を動かす仕組みでもあります。

これが摂動法の考え方

いま行った計算は、量子化学で変分法（第 6 章）と並ぶもう一つの近似法、**摂動法**（perturbation theory）の最も簡単な例になっています。摂動法では、解けている問題（ここでは相互作用のない二つの準位 α_{A}、α_{B}）に小さなずれ（**摂動**。ここでは相互作用 β）が加わったとき、エネルギーがどれだけ動くかを、ずれの大きさの一次・二次・… と段階的に見積もります。一次の補正は、もとの状態でずれの平均をとったもの（期待値）です。二準位問題では β は二つの状態を結ぶ非対角の量なので、α_{A} の状態でとった平均は 0 で、一次では準位は動きません。二次の補正が、いま導いた $\mp\beta^{2}/\Delta$ です。一般に、ある準位 E_j が他の準位 E_k と相互作用 β_{jk} で結ばれているとき、二次までの補正は

$$E_j \to E_j + \sum_{k \neq j} \frac{\beta_{jk}^{2}}{E_j - E_k}$$

で、分母の符号から「下の準位は押し下げられ、上の準位は押し上げられる」こと、分母が小さい（準位が近い）相手ほど効くことが読み取れます。変分法が「試行関数を置いてエネルギーを最小にする」方法なら、摂動法は「解けている答えからの小さなずれを式で追う」方法です。Δ が $|\beta|$ に比べて小さいときは近似が崩れるので、そのときは上の厳密な二準位の式に戻ります。

A.4　光のエネルギーと波長（第 1・3・12・14 章）

光子のエネルギー

光は振動数 ν（単位 Hz）、あるいは波長 λ（単位 m）で特徴づけられ、一個の光子がもつエネルギー E は

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

で与えられます。ここで $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J·s はプランク定数、$c = 3.00 \times 10^{8}$ m/s は光の速さです。$\nu = c/\lambda$ の関係を使えば、二つの表し方は同じものだとわかります。エネルギーが大きい光ほど波長が短い（振動数が高い）。この反比例が要点です。分子の吸収スペクトルや色を扱う第 12 章で、この式を使います。

eV と nm の換算

原子や分子のスケールでは、エネルギーの単位に電子ボルト（eV）、波長の単位にナノメートル（nm）を使うと数値が扱いやすくなります。1 eV $= 1.60 \times 10^{-19}$ J、1 nm $= 10^{-9}$ m です。$E = hc/\lambda$ にこれらを入れて整理すると、覚えやすい換算式

$$E\ \ [\mathrm{eV}] \approx \frac{1240}{\lambda\ \ [\mathrm{nm}]}$$

が得られます。つまり「eV 単位のエネルギー」と「nm 単位の波長」を掛けると、いつでも約 1240 になるということです。

たとえば波長 $\lambda = 500$ nm（緑色の光）の光子のエネルギーは

$$E \approx \frac{1240}{500} \approx 2.5 \text{ eV}$$

と、暗算に近い手間で求まります。逆に、ある分子の HOMO–LUMO ギャップが $\Delta E = 2.5$ eV なら、$\lambda \approx 1240/2.5 \approx 500$ nm の光を吸収する、と読み替えられます。ギャップ ΔE が小さい分子ほど長い波長（低いエネルギー）の光を吸収する、という第 12 章の中心的な関係も、この一本の式に集約されています。

A.5　ボルツマン因子（第 13 章）

熱で高い状態に上がる割合

温度 T の物質では、原子や電子が熱運動でたえずエネルギーをやりとりしています。ある状態より ΔE だけ高い状態に粒子が見つかる割合は、おおよそ

$$\exp\!\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

に比例します。これを **ボルツマン因子** と呼び、$k_B = 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J/K}$ は **ボルツマン定数** です。$k_B T$ は「熱がひと押しで供給できるエネルギーの目安」で、室温（$T = 300\ \mathrm{K}$）では

$$k_B T = (1.38 \times 10^{-23})(300) \approx 4.1 \times 10^{-21}\ \mathrm{J} \approx 0.026\ \mathrm{eV}$$

です。ΔE が $k_B T$ より小さければ因子はほぼ 1（楽に上がれる）、$k_B T$ の数十倍になると因子は指数関数的に 0 へ近づきます（ほとんど上がれない）。

バンドギャップへの当てはめ

半導体（第 13 章）では、価電子帯の電子が伝導帯へ上がると、抜けた跡に正孔が残ります。電子と正孔が対で生まれるため基準がギャップの中央になり、伝導帯に電子が見つかる割合は $\exp\!\left(-E_g / 2k_B T\right)$ に比例します。たとえば $E_g = 1.1\ \mathrm{eV}$（シリコン）なら室温で $\exp(-1.1/(2 \times 0.026)) = \exp(-21) \approx 6 \times 10^{-10}$、$E_g = 5.5\ \mathrm{eV}$（ダイヤモンド）なら $\exp(-106) \approx 10^{-46}$ です。ギャップが数 eV 違うだけで割合が何十桁も変わる、という半導体と絶縁体の違いは、この指数関数から来ています。

付録 B　記号・物理定数一覧

本書で使う主要な記号と物理定数をまとめます。前付け「主要記号の約束」の完全版にあたるもので、記号に迷ったらここへ戻ってください。値はすべて標準値（2018 CODATA 系）です。

B.1　記号一覧

本文で使う記号を、意味と初出章とともに一覧にします。同じ量には全巻で同じ記号を使う約束です。初出章の番号は、その記号がはじめて主役として登場する章を示します。

表 B-1　本書で用いる主要記号の一覧。

記号	意味	初出章
ψ	波動関数	第 1 章
$\lvert\psi\rvert^2$	確率密度	第 1 章
$\hat{H}$	ハミルトニアン（エネルギー演算子）	第 1 章
E	エネルギー（固有値）	第 1 章
$\hbar$	換算プランク定数 $h/(2\pi)$	第 1 章
m	粒子の質量（電子質量は m_e）	第 1 章
n, l, m	量子数（主・方位・磁気）	第 2・3 章
L	箱の長さ（閉じ込めの幅）	第 2 章
k	波数（または調和振動子のばね定数）	第 2 章
E_n	箱の中の粒子の第 n 準位のエネルギー	第 2 章
ω	角振動数	第 2 章
v	振動量子数	第 2 章
E_v	調和振動子の第 v 準位のエネルギー	第 2 章
μ	換算質量	第 2 章
n_x, n_y, n_z	三次元の箱の量子数（方向ごとに一つ）	第 2 章
κ	有限の壁の中での波動関数の減衰定数 $\sqrt{2m(V_0-E)}/\hbar$	第 2 章
T	透過率（トンネル効果。三重項 T_1 とは別）	第 2 章
ν	振動数（周波数）	第 1 章
$\tilde{\nu}$	分光の波数 $1/\lambda = \nu/c$（単位 $\mathrm{cm^{-1}}$。波数 $k = 2\pi/\lambda$ とは別）	第 2 章

記号	意味	初出章
λ	波長	第 1 章
W	仕事関数	第 1 章
a_0	ボーア半径	第 3 章
Z	原子番号（核電荷）	第 3 章
m_s	スピン量子数	第 4 章
Z_{eff}	有効核電荷（$Z-\sigma$）	第 4 章
σ	遮蔽定数（σ 軌道と区別）	第 4 章
χ	原子軌道（基底関数）	第 4 章
$h_{\pm}, h_1, h_2, h_3$	混成軌道（$2s$ と $2p$ の線形結合）	第 7 章
c	分子軌道を組む原子軌道の係数	第 5 章
α	クーロン積分	第 5 章
β	共鳴積分	第 5 章
S	重なり積分	第 5 章
$E_{\pm}$	結合性・反結合性軌道のエネルギー	第 5 章
HOMO / LUMO	最高被占軌道・最低空軌道	第 7 章
ΔE	HOMO–LUMO ギャップ	第 8 章
q_r	原子 r の π 電子密度	第 8 章
p_{rs}	原子 r–s 間の結合次数	第 8 章
r / j	原子の添字 / 準位（分子軌道）の添字（鎖状・環状とも共通）	第 8 章
x	$(\alpha - E)/\beta$（ヒュッケル行列式の無次元化）	第 8 章
N	共役系の原子数（炭素数）、環員数。中性の炭化水素では π 電子数と同じ数になるが、イオン・ヘテロ環では π 電子数を別に数え、シアニン色素（第 12 章）では π 電子数 $N = p+1$ を N と書く	第 8 章
E_j	ポリエン・環状 π 系の第 j 準位のエネルギー	第 9 章
E_{deloc}	非局在化エネルギー（$E_\pi - E_{\text{参照}}$）	第 9 章
n	ヒュッケル則 $4n+2$ の整数（箱の量子数 n、占有数 n_j、ナノチューブの整数 n、非結合性軌道の記号 n（$n \to \pi^*$ 遷移、第 12 章）とは別）	第 10 章
p, ℓ	シアニン鎖の原子数、結合長（$L = (p+1)\ell$）	第 12 章
S_0, S_1, T_1	基底一重項・励起一重項・励起三重項（重なり積分 S とは別）	第 12 章
ϵ	モル吸光係数（真空の誘電率 ϵ_0 とは別）	第 12 章
μ_{if}	遷移双極子モーメント（換算質量 μ とは別）	第 12 章
f	振動子強度	第 12 章
β_1, β_2	結合交替した鎖の短い結合・長い結合の共鳴積分	第 13 章
β'	異種の軌道のあいだの相互作用（共鳴積分の類似量。s–p 混合の $2s$–$2p_z$ 間、置換基と π 系のあいだ）	第 7 章
δ	化学シフト（NMR）	第 10 章

記号	意味	初出章
E_g	バンドギャップ	第 13 章
σ	電気伝導度（$\sigma = ne\mu$。遮蔽定数・σ 軌道とは別）	第 13 章
n（伝導）	単位体積あたりのキャリア数（量子数 n とは別）	第 13 章
μ（伝導）	移動度（単位電場あたりのキャリアの速さ。換算質量 μ とは別）	第 13 章

なお、光速 c と軌道係数 c、ばね定数と波数の k、磁気量子数 m と質量 m、遮蔽定数 σ と σ 軌道と電気伝導度 σ、重なり積分 S と一重項 S_1、運動量 p とシアニン鎖の原子数 p、換算質量 μ と遷移双極子モーメント μ_{if} と移動度 μ、量子数 n とキャリア数 n、真空の誘電率 ϵ_0 とモル吸光係数 ϵ、透過率 T と三重項 T_1 のように、分野の慣習で同じ文字を別の量に使う場面があります。どちらの意味かは、その場の文脈と単位から読み取ってください（本文でも初出時に明示します）。

B.2　物理定数

計算に使う基本的な物理定数を、値と単位とともにまとめます。例題の数値はこの表の値（適宜 3 桁に丸めたもの）を用いています。

表 B-2　本書で用いる物理定数。値は標準値（2018 CODATA 系）です。

定数	記号	値
プランク定数	h	6.626×10^{-34} J·s
換算プランク定数	$\hbar = h/(2\pi)$	1.055×10^{-34} J·s
電気素量	e	1.602×10^{-19} C
電子質量	m_e	9.109×10^{-31} kg
光速（真空中）	c	2.998×10^{8} m/s
真空の誘電率	ϵ_0	8.854×10^{-12} F/m
ボルツマン定数	k_B	1.381×10^{-23} J/K
アボガドロ定数	N_A	6.022×10^{23} /mol
ボーア半径	a_0	5.29×10^{-11} m
電子ボルト	1 eV	1.602×10^{-19} J

演習問題の解答

本文の演習について、**数理演習は途中式を追った詳解**を、概念確認・図示・応用/説明は要点だけを短く示します。総合演習の自己診断（選択式）は、正解に加えて各選択肢がなぜ正しいか、なぜ誤りかを一行ずつ示します。数理演習は、式変形と数値計算を本文と同じ丁寧さで最後まで追えるようにしてあります。図示問題は、着眼点を「確認ポイント」として列挙したうえで、完成形にあたる本文の図を示します（位相は正＝青・負＝橙）。本文にそのままの完成形がない問題（第 3・4 章の各 1 問）には、確認ポイントの後に略図を添えました。まず自分で描き、確認ポイントで照らし合わせてから図を見てください。数値には単位を付し、必要に応じて eV・nm を併用します。

第 1 章

概念確認.

1. いずれも「エネルギーや作用がとびとび（量子化）である」という、連続を前提とする古典物理では説明できない事実です。線スペクトルは離散的な輝線、光電効果はしきい振動数の存在、黒体放射は高振動数側の破綻として現れます。
2. 準位の番号 n がそのまま電子殻に対応し、$n=1$ が K 殻、$n=2$ が L 殻、$n=3$ が M 殻です。ボーアの模型は「電子はとびとびの軌道だけを回る」と仮定して準位を得たのに対し、シュレディンガー方程式は境界条件のもとで固有値問題を解いた結果として、仮定なしにとびとびの準位を導きます。
3. $\hat{H}\psi = E\psi$ は「演算子 $\hat{H}$ を ψ に作用させると、同じ ψ が定数 E 倍で戻る」形で、特別な ψ（固有関数）に対してだけ成り立ちます。$\hat{H}$ は全エネルギーの演算子（ハミルトニアン）、ψ は状態を表す波動関数、E はその状態のエネルギー（固有値）です。許される E が離散化するので固有値問題と呼びます。
4. ψ は符号や複素数の値をとりうる確率振幅で、直接は測れません。測定にかかるのは確率密度 $|\psi|^2$（実で非負）のほうで、位置に粒子を見いだす確率を与えます。

5. 電子雲の絵は $|\psi|^2$（電子密度）の濃淡を描いたもので、ψ の符号の情報は絵に出ていません。電子は測定すればいつも 1 個まるごと、どこか 1 か所に見つかります。ちぎれて広がっているのではなく、同じ測定を何度も繰り返したときの見つかり方の分布が、雲の濃淡になります。
6. $|\psi|^2$ は a で $(-0.5)^2 = 0.25$、b で $0.4^2 = 0.16$、c で 0 です。(1) 見つかりやすいのは a、b、c の順です（c は節で、電子は見つかりません）。(2) $0.25/0.16 \approx 1.6$ 倍です。(3) 負なのは ψ の符号だけで、見つかりやすさを決めるのは $|\psi|^2 = 0.25 > 0$ です。a は三つのうちいちばん見つかりやすい位置です。

図示.

1. 実測曲線は波長とともに立ち上がり、ピークを一つ過ぎて短波長側で落ちる山型です。古典論（レイリー–ジーンズ）の曲線は短波長で発散して上へ抜けていきます。**確認ポイント**：曲線は 2 本（実測とレイリー–ジーンズ）／実測はピークを 1 つもつ山型／短波長側で実測は 0 へ落ち、古典曲線は発散する／二者が長波長側で一致し短波長側で乖離する（この乖離が紫外破綻）。完成形は 図 1-7 と同じ形です。
2. 段階は 4 つで一方向の矢印でつなぎます。**確認ポイント**：ボックス 4 個／①厳密に解ける模型（第 2・3 章：箱・調和振動子・水素原子）→ ②軌道近似（第 4 章：多電子原子）→ ③変分法と LCAO（第 5〜7 章）→ ④ヒュッケル法（第 8 章）の順／各段が次段の基礎になる（矢印は左から右へ 1 方向）。完成形は 図 1-19 と同じ形です。

数理演習.

1. ド・ブロイ波長は $\lambda = h/p = h/(mv)$。

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \text{J·s}}{(4.65 \times 10^{-26}\ \text{kg})(500\ \text{m/s})} \approx 2.9 \times 10^{-11}\ \text{m} \approx 0.03\ \text{nm}$$

分子の大きさ（約 0.3 nm）の 10 分の 1 ほどです。野球ボール（本文、10^{-34} m）より 23 桁も大きく、質量が およそ 10^{24} 分の 1 に軽くなったぶん、波長が分子そのもののスケールに迫っています。室温の気体でも、分子どうしの衝突や表面への吸着を精密に扱うときには、この波の性質が現れる桁です。極低温にして

v を下げれば波長はさらに伸び、ヘリウム原子線の回折のように原子・分子の波動性を直接観測できます。

2. 加速電子は $eV = p^2/(2m)$ より $p = \sqrt{2meV}$、$\lambda = h/\sqrt{2meV}$。$V = 400\ \mathrm{V}$ で

$$\lambda = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{\sqrt{2(9.11 \times 10^{-31})(1.60 \times 10^{-19})(400)}} \approx 6.1 \times 10^{-2}\ \mathrm{nm}$$

$\lambda \propto 1/\sqrt{V}$ なので、100 V（≈ 0.12 nm）に比べ電圧 4 倍で波長は $1/\sqrt{4} = 1/2$ 倍になります。

3. 電子が飛び出す条件は運動エネルギーが非負、すなわち $E_{\mathrm{kin}} = h\nu - W \geq 0$ です。これを ν について解くと $\nu \geq W/h$。等号の境目がしきい振動数で、

$$\nu_0 = \frac{W}{h}$$

これより低い振動数では、$h\nu < W$ で運動エネルギーが負になってしまうため、光をどれだけ強くしても電子は飛び出しません（強さ＝光子の数を増やすだけで、光子 1 個のエネルギー $h\nu$ は変わらないからです）。

4. $E\ [\mathrm{eV}] \approx 1240/\lambda\ [\mathrm{nm}]$ と $1\ \mathrm{eV} \approx 96.5\ \mathrm{kJ/mol}$ を使います。400 nm では $E \approx 3.1\ \mathrm{eV} \approx 300\ \mathrm{kJ/mol}$、700 nm では $E \approx 1.8\ \mathrm{eV} \approx 170\ \mathrm{kJ/mol}$ です。C–C 単結合（約 350 kJ/mol）に対し、紫の光子はやや足りず、赤の光子は半分程度です。可視光の光子 1 個は、弱い単結合なら切れるが C–C 結合は切れない、という桁です（紫外線になると C–C 結合も切れます）。

5. $\cos(kx)$ を二回微分すると $-k^2\cos(kx)$ なので

$$\hat{H}\cos(kx) = -\frac{\hbar^2}{2m}(-k^2)\cos(kx) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\cos(kx)$$

となり、もとの関数の定数倍で戻るので固有関数です。固有値は $E = \hbar^2 k^2/(2m)$ で、$\sin(kx)$ の場合と同じです（同じ波長の波は同じ運動エネルギーをもちます）。

6. (a) $\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ で $-2e^{-2x}$、もう一度微分して $4e^{-2x}$ です。もとの関数の 4 倍なので固有関数で、固有値は 4 です（sin と違って正の値です）。(b) 二回微分すると $-\sin x - 4\sin 2x$ で、項ごとに掛かる数（-1 と -4）が違うので、もとの関数の定数倍になりません。固有関数ではありません。固有値の違う固有関数の和は固

有関数になりません（2.2 節の「波長の違う波を重ねると、運動量が一つに決まらない」と同じことです）。

応用・説明.

1. 分解能は使う波の波長でおよそ決まります。電子は $\lambda = h/p$ を可視光よりはるかに短くできる（加速電圧を上げるほど p が増え λ が縮む）ので、細かい構造まで見分けられます。ただし波長を縮めるほど分解能は上がりますが、レンズ収差など別の限界も効いてきます。
2. 分子のエネルギーは核配置の関数（ポテンシャルエネルギー曲面）で、安定な構造はその谷底に対応します。構造最適化とは、力（勾配）がゼロになる谷底を数値的に探すことです。合成前に安定構造・反応経路・物性を計算で見通せるため、R&D の試行錯誤を減らせます。

第 2 章

概念確認.

1. 「箱の外に出られない（両端で $\psi = 0$）」という境界条件のためです。定在波が端で節をもつ条件から波数が $k_n = n\pi/L$ に限られ、エネルギーがとびとびになります。
2. 閉じ込めがある限り位置の不確かさ $\Delta x \approx L$ は有限で、不確定性原理 $\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar/2$ から運動量のばらつきが残ります。運動量が 0 に定まらない以上、運動エネルギーも 0 になれず、零点エネルギー $E_1 \neq 0$ が残ります。

図示.

1. $\psi_n = \sqrt{2/L}\sin(n\pi x/L)$ を $n = 1, 2, 3$ について描き、その下に $|\psi_n|^2$ を並べます。**確認ポイント**：ψ_n は内部に $n-1$ 個の節（$n=1$: 0 個、$n=2$: 1 個、$n=3$: 2 個）／両端 $x = 0, L$ で必ず $\psi = 0$／$|\psi_n|^2$ は ψ_n と同じ位置で 0 になり、腹の位置で最大／$|\psi_n|^2$ は全域で非負。完成形は 図 2-5 と同じ形です。
2. 放物線 $V = 1/2 m\omega^2 x^2$ の上に、$v = 0, 1, 2$ の水平線を等間隔で引きます。**確認ポイント**：準位は等間隔で間隔は $\hbar\omega$（等しい）／最低線（$v = 0$）は底から $1/2\hbar\omega$

の高さ（零点エネルギー、底に接しない）／準位が放物線の内側に収まる。完成形は 図 2-19 と同じ形です。

数理演習.

1. 一般解 $\psi = A\sin(kx) + B\cos(kx)$ に $\psi(0) = 0$ を課すと $B = 0$。残る $\psi = A\sin(kx)$ に $\psi(L) = 0$ を課すと、$A \neq 0$ より $\sin(kL) = 0$、したがって $kL = n\pi$、すなわち

$$k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

2. $E_1 = \pi^2\hbar^2/(2mL^2) \propto 1/L^2$ なので、$L \to L/2$ で E_1 は $(1/(1/2))^2 = 4$ 倍になります。
3. $E_1 = \pi^2\hbar^2/(2mL^2)$ に $L = 0.5\ \text{nm} = 5.0 \times 10^{-10}\ \text{m}$ を代入。

$$E_1 = \frac{\pi^2 (1.05 \times 10^{-34})^2}{2(9.11 \times 10^{-31})(5.0 \times 10^{-10})^2} \approx 2.4 \times 10^{-19}\ \text{J} \approx 1.5\ \text{eV}$$

例題（$L = 1.0$ nm で 0.38 eV）の 4 倍で、$E \propto 1/L^2$ と整合します。

4. $\psi_0 = e^{-ax^2/2}$ の二階微分は $\psi_0'' = (a^2x^2 - a)\psi_0$。方程式 $-\hbar^2/(2m)\psi_0'' + 1/2m\omega^2x^2\psi_0 = E\psi_0$ に入れ ψ_0 で割ると

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}a^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\right)x^2 + \frac{\hbar^2}{2m}a = E$$

すべての x で成り立つには x^2 の係数が 0、すなわち $-\hbar^2/(2m)a^2 + 1/2m\omega^2 = 0$ より $a = m\omega/\hbar$。残る定数項が $E_0 = \hbar^2/(2m)\cdot m\omega/\hbar = 1/2\hbar\omega$ です。

5. $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ の小さい順に並べます（単位は $\pi^2\hbar^2/2mL^2$）。
   - 3：$(1,1,1)$ の 1 通り → 縮重度 1
   - 6：$(2,1,1)$、$(1,2,1)$、$(1,1,2)$ の 3 通り → 縮重度 3
   - 9：$(2,2,1)$、$(2,1,2)$、$(1,2,2)$ の 3 通り → 縮重度 3
   - 11：$(3,1,1)$、$(1,3,1)$、$(1,1,3)$ の 3 通り → 縮重度 3
   - 12：$(2,2,2)$ の 1 通り → 縮重度 1

   三つの量子数がすべて等しい状態だけが縮重せず、二つ以上が異なると入れ替えのぶんだけ縮重します。

6. 換算質量は

$$\mu = \frac{m_{\mathrm{H}} m_{\mathrm{Cl}}}{m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Cl}}} = \frac{(1.008)(34.97)}{1.008 + 34.97}\ \mathrm{u} \approx 0.980\ \mathrm{u} \approx 1.63 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$$

で、軽い H の質量とほぼ同じです（重い Cl はほとんど動かず、H だけが振動していると読めます）。角振動数は

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{516}{1.63 \times 10^{-27}}} \approx 5.63 \times 10^{14}\ \mathrm{rad/s}$$

波数は $c = 3.00 \times 10^{10}\ \mathrm{cm/s}$ を使って

$$\tilde{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{5.63 \times 10^{14}}{2\pi (3.00 \times 10^{10})} \approx 2990\,\mathrm{cm^{-1}}$$

実測の $2886\,\mathrm{cm^{-1}}$ より約 4% 高く、CO の例題（1% 余り）よりずれは大きいものの、位置は言い当てています。ずれの主因は非調和性で、実測の吸収は $v = 0 \to 1$ の遷移なので、モース型の準位の詰まりのぶんだけ調和近似より低く出ます。DCl では $\mu \approx ((2.014)(34.97))/(2.014 + 34.97)\ \mathrm{u} \approx 1.904\ \mathrm{u}$ で、HCl の 1.94 倍です。$\omega \propto 1/\sqrt{\mu}$ より

$$\tilde{\nu}_{\mathrm{DCl}} \approx \frac{2990\mathrm{cm^{-1}}}{\sqrt{1.94}} \approx 2140\,\mathrm{cm^{-1}}$$

本文の「約 $1/\sqrt{2}$ 倍」の見積もりどおり低波数側へ大きく動き、実測（$2091\,\mathrm{cm^{-1}}$）もこの位置に現れます。

7. （発展）$\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$ に $V_0 - E = 2.0\ \mathrm{eV} = 3.2 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$ を入れると

$$\kappa = \frac{\sqrt{2(9.11 \times 10^{-31})(3.2 \times 10^{-19})}}{1.05 \times 10^{-34}} \approx 7.3 \times 10^{9}\,\mathrm{m^{-1}} = 7.3\,\mathrm{nm^{-1}}$$

本文の $1.0\ \mathrm{eV}$ の場合（$5.1\mathrm{nm^{-1}}$）の $\sqrt{2} \approx 1.4$ 倍です。$d = 0.5\ \mathrm{nm}$ で $2\kappa d \approx 7.3$、透過率は $T \approx e^{-7.3} \approx 7 \times 10^{-4}$。$1.0\ \mathrm{eV}$ のとき（$\approx 6 \times 10^{-3}$）の約 $1/9$ で、壁を $1\ \mathrm{eV}$ 高くしただけで透過率は一桁近く落ちます。

8. 残る波は箱の長さが半波長の整数倍 $L = n\lambda/2$ になる波なので、$\lambda_n = 2L/n$ です。$L = 1.6\ \mathrm{nm}$ では、長いほうから $\lambda_1 = 3.2\ \mathrm{nm}$、$\lambda_2 = 1.6\ \mathrm{nm}$、$\lambda_3 \approx 1.07\ \mathrm{nm}$

です。波長 1.28 nm の波は半波長が 0.64 nm で、$1.6/0.64 = 2.5$ が整数でないので、右の壁で 0 に戻れず残りません。残る波の運動量は $p_n = h/\lambda_n = nh/(2L)$ で、これを $E = p^2/(2m)$ に入れると

$$E_n = \frac{1}{2m}\left(\frac{nh}{2L}\right)^2 = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

が得られます。

9. (1) μ は $12 \times 14/26 \approx 6.46$ から $12 \times 15/27 \approx 6.67$ へ変わるだけです。波数は $\sqrt{6.46/6.67} \approx 0.98$ 倍で、約 $2215\,\mathrm{cm^{-1}}$ です（$35\,\mathrm{cm^{-1}}$ ほどしか動きません）。(2) μ は $32 \times 1/33 \approx 0.970$ から $32 \times 2/34 \approx 1.88$ へほぼ 2 倍になります。波数は $\sqrt{0.970/1.88} \approx 0.72$ 倍で、約 $1850\,\mathrm{cm^{-1}}$ です。(3) ^{15}N では質量が 14 → 15 と 7 % しか変わらないので、μ は 3 %、波数は 2 % ほどしか動きません。H → D では質量が 2 倍になり、相手が重いと μ はほぼ H の質量なので μ もほぼ 2 倍になって、吸収が 3 割近く動きます。見分けやすいので H → D がよく使われます。

応用・説明.

1. 粒（箱）の大きさ L を小さくすると $\Delta E \propto 1/L^2$ で準位間隔が広がり、吸収・発光する光のエネルギーが増える＝波長が短くなるため、発光色が青へずれます。
2. 準位が $\Delta E = \hbar\omega$ の等間隔なので、ΔE に等しい赤外線が吸収され、一本の振動数として観測されます。$\omega = \sqrt{k/\mu}$ より、硬い結合（k 大）や軽い原子（換算質量 μ 小）ほど ω が高く、高波数側に吸収が出ます。
3. （発展）透過率 $T \approx e^{-2\kappa d}$ は針と表面のすきま d に指数関数的に依存し、電子・$V_0 - E \approx 1$ eV では d が 0.1 nm（原子一個分）増えるごとに T が約 1/3 に落ちます。トンネル電流を一定に保ちながら針を走らせると、針の高さが原子一個分の凹凸に敏感に追従するため、原子一個一個が像になります。陽子は電子の 1836 倍重く、$\kappa \propto \sqrt{m}$ が約 43 倍になるので、同じ壁でも $2\kappa d$ が数百に達し、透過率は事実上ゼロになります。トンネルが効くのは電子と、原子の中では最も軽い水素だけです。

第 3 章

概念確認.

1. $n = 4$ では $l = 0, 1, 2, 3$ が許され、順に 4s・4p・4d・4f です。
2. s 軌道は $l = 0$（角運動量ゼロ）で、角度依存性をもたないため球対称になります。
3. p 軌道は正負二つのローブをもち ψ は符号が反転しますが、$|\psi|^2$ では両ローブとも正になり、電子密度としては対称な二つのふくらみに見えます。位相の情報は $|\psi|^2$ には現れません。
4. n の軌道は節を全部で $n-1$ 枚もち、そのうち核を通る面の節（角節）の数が l です。2d は角節が 2 枚要りますが、$n = 2$ の節は 1 枚しかないので作れません。3f も同じで、角節 3 枚は $n = 3$ の 2 枚を超えます。よって $l \le n-1$ です。$l = 1$ の角節 1 枚は、z 軸を含まない横の面（xy 面、$m = 0$ の p_z）か、z 軸を含む縦の面のどちらかで、縦の面には向きが 2 通り（yz 面の p_x、zx 面の p_y。$m = \pm 1$）あるので、合わせて 3 通りです（図 3-13）。
5. 同じなのは $l = 1$ で、核を通る面の節（角節）が 1 枚あることです。そのため、どちらも二つのローブの形をしています。違うのは n で、節の総数は 2p が 1 枚、3p が 2 枚です。3p は残りの 1 枚が球面の節（動径節）になるので、ローブの内側に符号の逆な小さなふくらみがあり、全体はより外まで広がり、エネルギーも高くなります。

図示.

1. p_x, p_y, p_z を各座標軸方向に伸びたダンベル形（ローブ 2 つ）で描きます。**確認ポイント**：各軌道はローブ 2 個で計 3 軌道／角節は 1 枚ずつ（p_x: yz 面、p_y: zx 面、p_z: xy 面＝軌道に垂直な節面）／二つのローブは符号が逆で、正＝青・負＝橙／原点で $\psi = 0$。本文の 図 3-5 は p 軌道を 1 つだけ示しているので、三つを並べた完成形を 図 解-1 に示します。

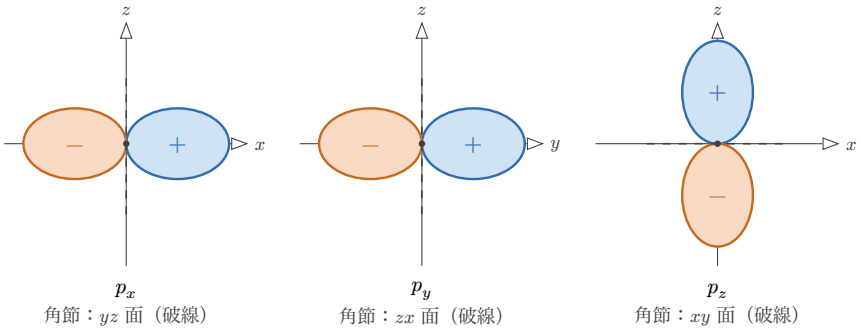


図 解-1　p_x, p_y, p_z の三つの軌道を、それぞれの軸を含む断面で描いた完成形です。ローブは軸に沿って正（青）・負（橙）が向かい合い、角節は核を通って軸に垂直な平面（p_x は yz 面、p_y は zx 面、p_z は xy 面）で、断面では破線として現れます。

2. 1s・2s・2p の $|\psi|^2$（動径分布）を描き、節を数えます。**確認ポイント**：節の総数はいずれも $n-1$／1s は節 0 個、2s は動径節 1 個（球面）、2p は角節 1 個／節の位置で $|\psi|^2$ が 0 になる。完成形は 図 3-20（動径分布）と 図 3-11（2s・2p の断面の節）を合わせた形です。

数理演習.

1. $\Phi(\varphi+2\pi) = e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi}e^{2\pi im}$ なので、条件は $e^{2\pi im}=1$ です。オイラーの式で $e^{2\pi im} = \cos(2\pi m) + i\sin(2\pi m)$ と書くと、これが 1 になるには $\cos(2\pi m) = 1$ かつ $\sin(2\pi m) = 0$、すなわち $2\pi m$ が 2π の整数倍でなければならず、$m = 0, \pm1, \pm2, \ldots$ に限られます。$m = 1/2$ では $e^{\pi i} = -1$ となり、一周すると波動関数の符号が反転して同じ点で二つの値をもつことになるため、許されません。
2. 各 n で (n,l,m) は $l = 0 \ldots n-1$、各 l に $m = -l \ldots l$ の $2l+1$ 個。総数は

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 1+3+5+\ldots+(2n-1) = n^2$$

（連続する奇数の和は平方数）。よって $n=1$: 1 個、$n=2$: $1+3=4$ 個、$n=3$: $1+3+5=9$ 個です。スピンを含めれば収容電子数はこの 2 倍の $2n^2$ です。
3. 3d は $n=3, l=2$。動径節は $n-l-1 = 3-2-1 = 0$ 個、角節は $l=2$ 個で、合計 $n-1=2$ 個です。
4. $E_n = -13.6\ \text{eV}\ /n^2$ より

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -13.6\left(\frac{1}{4}-\frac{1}{1}\right)\ \text{eV} = 13.6\times\frac{3}{4} = 10.2\ \text{eV}$$

$n=1\to 2$ の吸収エネルギーは 10.2 eV です。

5. 水素型の原子では $E_n=-13.6\ \mathrm{eV}\cdot Z^2/n^2$ で、電子を取り去った状態が $E=0$ なので、準位 n から取り去るのに要るエネルギーは $|E_n|$ です。He^+（$Z=2$）では、(1) 基底状態（$n=1$）から

$$|E_1| = 13.6\times 2^2 = 54.4\ \mathrm{eV}$$

です（第 4 章の発展で使うヘリウムの第二イオン化エネルギー 54.4 eV と同じ値です）。(2) $n=3$ からは

$$|E_3| = 13.6\times 4/9 \approx 6.04\ \mathrm{eV}$$

です。励起状態からは、基底状態の 9 分の 1 で済みます。(3) $\lambda\approx 1240/6.04\approx 205$ nm（紫外線）です。

応用・説明.

1. 配位子場で d 軌道が方向性ゆえにエネルギー分裂し（t_{2g}・e_g など）、その分裂幅が可視光域にあると、対応する波長の光を吸収して補色が見えます。宝石や錯体の色はこの d–d 遷移によります。
2. 結合は原子軌道の重なりで決まり、同符号どうしが重なると結合性、逆符号だと反結合性になります。ローブの位相（符号）は $|\psi|^2$ には出ませんが、どう重なるかを決めるため、化学結合を論じるうえで決定的です（第 5 章）。
3. (1) 同じ大きさの小さな体積なら、比べるのは一点の濃さ $|\psi|^2\propto e^{-2r/a_0}$ です。

$$\frac{e^{-2\times 0.5}}{e^{-2\times 1.5}} = \frac{e^{-1}}{e^{-3}} = e^2 \approx 7.4$$

で、核に近い $0.5a_0$ の方が約 7.4 倍見つかりやすくなります。(2) 薄い球殻全体では、動径分布関数 $P(r)\propto r^2 e^{-2r/a_0}$ で比べます。

$$\frac{P(1.5a_0)}{P(0.5a_0)} = \left(\frac{1.5}{0.5}\right)^2 \times e^{-2} = 9e^{-2}\approx 1.2$$

で、こんどは $1.5a_0$ の球殻の方が約 1.2 倍見つかりやすくなります。答えが変わるのは、球殻の面積 $4\pi r^2$ が半径の 2 乗に比例し、$1.5a_0$ の殻は $0.5a_0$ の殻の 9 倍の広さがあって、濃さの差（7.4 倍）を上回るためです（図 3-18）。

第 4 章

概念確認.

1. 各電子が、他の電子がつくる電荷分布を平均化した「平均場」の中を独立に動くとみなし、瞬間的な電子どうしの反発（相関）は個別には追いません。
2. パウリの排他原理は「4 つの量子数 (n, l, m, m_s) の組がすべて同じ電子は 2 個存在できない」。これがなければ全電子が 1s に落ち込み、殻構造も周期性も生じません。
3. 遮蔽は不完全だからです。内側の電子は核電荷をある程度隠しますが、同殻の電子は弱くしか遮蔽せず、外側の電子は核の一部を「透けて」感じます。よって $Z_{\mathrm{eff}} = Z - \sigma$ の σ は電子数より小さく、単純な引き算にはなりません。

図示.

1. 1s・2s・2p を下から準位順に並べ、窒素（$1s^2 2s^2 2p^3$）の 7 電子を詰めます。**確認ポイント**：1s と 2s は上下ペアの矢印（各 2 電子）／2p の 3 つの箱には同じ向きの矢印を 1 本ずつ（フントの規則）→ 不対電子 3 個／全 7 電子。本文の図 4-10 は炭素（2p に矢印 2 本＝不対 2 個）なので、窒素の完成形を 図 解-2 に示します。2p の 3 軌道すべてに同じ向きの矢印が 1 本ずつ入り、不対電子が 3 個になる点が違います。

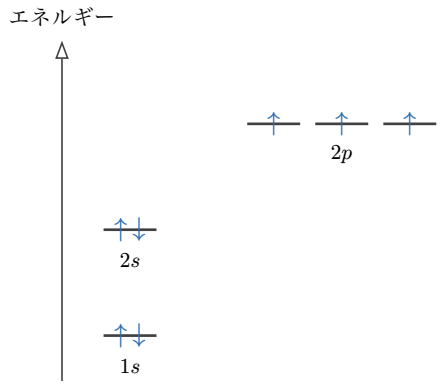


図 解-2　窒素（$1s^2 2s^2 2p^3$）の電子配置です。$1s$・$2s$ は上下スピン対で埋まり、$2p$ の 3 電子はフントの規則により三つの軌道へ 1 個ずつスピンをそろえて入ります。

2. Li → Ne について、原子半径とイオン化エネルギー（IE）のトレンドを描きます。**確認ポイント**：右へ進むほど原子半径は減少（曲線は右下がり）／同じ向き

に進むほど IE は増大（曲線は右上がり）／両者は逆向き＝Z_{eff} の増加が半径を縮め IE を上げるため。完成形は 図 4-19 と同じ形です。

3. まず中性のクロム（$Z=24$）は、構成原理の素直な予想 $[\mathrm{Ar}]3d^4 4s^2$ ではなく、実測で $[\mathrm{Ar}]3d^5 4s^1$ です（本章の例題）。Cr^{3+} では電子を 3 個抜きます。遷移金属では $3d$ が $4s$ より低くなっているので、先に $4s$ の 1 個が抜け、残る 2 個は $3d$ から抜けて $[\mathrm{Ar}]3d^3$ になります（素直な予想 $3d^4 4s^2$ から始めても、$4s$ の 2 個を先に抜けば同じ $3d^3$ になります）。**確認ポイント**：[Ar] の外は $3d^3$ だけで $4s$ は空／$3d$ の 5 つの箱のうち 3 つに同じ向きの矢印を 1 本ずつ（フントの規則）、残り 2 つは空／不対電子は 3 個。

数理演習.

1. 酸素（$1s^2 2s^2 2p^4$）の 2p 電子（$n=2$）。同殻（$2s^2 2p^4$）に他が 5 個で各 0.35、内殻 $1s^2$ が 2 個で各 0.85。

$$\sigma = 5\times 0.35 + 2\times 0.85 = 1.75 + 1.70 = 3.45$$

$$Z_{\mathrm{eff}} = 8 - 3.45 = 4.55$$

2. マグネシウム（$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$）の 3s 電子（$n=3$）。同殻 3s の他 1 個で 0.35、$n-1=2$ 殻の $2s^2 2p^6$ が 8 個で各 0.85、$1s^2$ が 2 個で各 1.00。

$$\sigma = 1\times 0.35 + 8\times 0.85 + 2\times 1.00 = 0.35 + 6.80 + 2.00 = 9.15$$

$$Z_{\mathrm{eff}} = 12 - 9.15 = 2.85$$

ナトリウムの 2.2 より大きく、同じ第 3 周期で右へ進むほど Z_{eff} が増えます。

3. フッ素（$1s^2 2s^2 2p^5$）の 2p 電子。同殻 6 個で各 0.35、$1s^2$ が 2 個で各 0.85。

$$\sigma = 6\times 0.35 + 2\times 0.85 = 2.10 + 1.70 = 3.80,\quad Z_{\mathrm{eff}} = 9 - 3.80 = 5.20$$

炭素の 3.25 より大きく、右へ進むと Z_{eff} が増える（1 進むごとに約 0.65）ことが数値で確かめられます。

4. O^{2-}（$1s^2 2s^2 2p^6$）の $2p$ 電子（$n=2$）。自分を除く同じ殻（$2s^2 2p^6$ のうち 7 個）が各 0.35、一つ内側の $1s^2$ が 2 個で各 0.85。

$$\sigma = 7\times 0.35 + 2\times 0.85 = 2.45 + 1.70 = 4.15$$

$$Z_{\text{eff}} = 8 - 4.15 = 3.85$$

中性の酸素（数理演習 1、$Z_{\text{eff}} = 4.55$）より 0.70 小さくなります。核電荷は同じ $+8$ のまま電子が 2 個増え、遮蔽が増えたぶん外側の電子を引く力が弱まるので、電子の雲が外へ広がります。$n = 2$ は変わらないので、$r_{\text{価電子}} \sim n^2/Z_{\text{eff}}\,a_0$ で見積もると、半径は $4.55/3.85 \approx 1.18$ 倍です。Z_{eff} だけでは約 1.2 倍で、実測の約 2 倍（$140/66 \approx 2.1$）には届きません。残りは、比べている量が違うためです。共有結合半径は結合で縮んだ長さ、イオン半径は結晶中で別の決め方をした長さです。

応用・説明.

1. 右へ進むと Z_{eff} が増え、外殻電子がより強く核に引かれるため、同じ主量子数のまま軌道が縮み、原子半径が小さくなります。
2. アルカリ金属は最外殻に 1 個の s 電子をもち、内殻に強く遮蔽されて Z_{eff} が小さいため、電子を手放しやすく（イオン化エネルギーが小さい）なります。下へ行くほど主量子数 n が増えて価電子が核から遠ざかり、さらに束縛が弱まります。
3. 電気陰性度は電子を引きつける強さで、Z_{eff} が大きく原子が小さい右上（F・O）で最大になります。この Z_{eff} の差が、第 7 章の CO・HF で対角項 α の差＝結合の極性につながります。
4. Na は $[\mathrm{Ne}]3s^1$ で、IE_1（496 kJ/mol）は遮蔽の厚い外側の $3s$ 電子 1 個を外すだけです。Na^+ は閉殻 [Ne] になり、次に外す電子は $n = 2$ の $2p$ 電子で、核に近く Z_{eff} も大きい（≈ 6.85）ため $\mathrm{IE}_2 = 4562$ kJ/mol と約 9 倍に跳ね上がります。Mg（$[\mathrm{Ne}]3s^2$）では $3s$ 電子 2 個を外すまでは緩やかで、閉殻 [Ne] を壊す 3 個目、すなわち IE_3 で飛びが現れます。この飛びの位置が、価電子の数（Na は 1、Mg は 2）を示しています。
5. Mo（$Z = 42$）は [Kr] の外に 6 電子、Ag（$Z = 47$）は 11 電子をもちます。構成原理の素直な予想は Mo が $[\mathrm{Kr}]4d^4 5s^2$、Ag が $[\mathrm{Kr}]4d^9 5s^2$ ですが、実際は Mo が $[\mathrm{Kr}]4d^5 5s^1$（$4d$ の半閉殻）、Ag が $[\mathrm{Kr}]4d^{10} 5s^1$（$4d$ の閉殻）です。$4d$ と $5s$ はエネルギーが近く、$5s$ の電子 1 個を $4d$ へ移す損（昇位）を、$4d^5$ では同じ向きのスピンをそろえる交換相互作用の得が、$4d^{10}$ では球対称に近い閉殻の安定化が上回るからです。これは例題の Cr（$3d^5 4s^1$）・Cu（$3d^{10} 4s^1$）と同じ機構で、主量子数が一つ増えた同族でもそのまま働きます。不対電子は Mo が 6 個、Ag が 1 個です。

第 5 章

概念確認.

1. 静電引力だけでは不十分です。電子の雲がそのままでは、相手の核の引力を足しても谷はできません。二核間に電子が非局在化して広がると、閉じ込めがゆるむぶん運動エネルギーが下がり、これが結合のきっかけ（駆動力）になります。そのうえで、またがった波が縮んで核に寄ると、静電引力で谷が深くなります。結合は引力と運動エネルギーの両方で理解すべきです。
2. S は二つの原子軌道の空間的な重なりの大きさ、α はある原子軌道にいる電子のエネルギー（原子的な準位）、β は隣接軌道間の相互作用による安定化の目安です。安定な軌道では $\alpha < 0$、$\beta < 0$（ともに負）です。
3. 2 個の原子軌道からは 2 個（結合性・反結合性）、一般に N 個からは N 個の分子軌道が生まれます（本数保存）。
4. ψ_- は核間の中点で符号が正から負へ変わり、節ができます。節をはさんで波が急に変わるので、傾き $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x$ が大きくなり、その 2 乗を足した $\langle T\rangle$ が増えます。結合性軌道では、核のあいだで傾きがゆるんで $\langle T\rangle$ が下がったのと逆です。

図示.

1. $\psi_+ = \chi_A + \chi_B$ と $\psi_- = \chi_A - \chi_B$ の位相を描きます。**確認ポイント**：ψ_+ は二つの原子軌道が同符号で核間に節なし→電子が核間に集まる（結合性）／ψ_- は逆符号で核間中央に節面 1 枚→核間の密度が減る（反結合性）／符号は正＝青・負＝橙。完成形は 図 5-9 と同じ形です。
2. $|\psi_+|^2$ と $|\psi_-|^2$ を核間軸に沿って描きます。**確認ポイント**：$|\psi_+|^2$ は核間で密度が高い（山が 1 つ）／$|\psi_-|^2$ は核間中央でちょうど 0（節面）／どちらも全域で非負／前者が核間に電子を集めて結合を安定化。完成形は 図 5-10 の (b) と同じ形です。位相の対応は 図 5-9 と同じで、ψ_+（青のみ、節なし）が核間で膨らみ、ψ_-（青と橙、節あり）が核間で 0 になります。
3. 核間軸に沿って描くと、核 A の近く・中点・核 B の近くのどこでも負で、図 5-10 の (a) の ψ_+ を上下に裏返した形（両核の所でいちばん深く、中点でも 0 まで戻らない）になります。**確認ポイント**：核間に節はない／符号は全体が負（橙）。$-\chi_A - \chi_B = -(\chi_A + \chi_B)$ で、全体に -1 を掛けただけなので $|\psi|^2$ は ψ_+ と同

じ、同じ結合性軌道です（全体の符号は意味をもたず、軌道を決めるのは χ_A と χ_B の相対的な符号です。5.3 節末の発展）。

数理演習.

1. $E = \langle T\rangle + \langle V\rangle$ にビリアル $2\langle T\rangle = -\langle V\rangle$ すなわち $\langle V\rangle = -2\langle T\rangle$ を代入すると

$$E = \langle T\rangle - 2\langle T\rangle = -\langle T\rangle$$

   また $\langle T\rangle = -E$ を $\langle V\rangle = -2\langle T\rangle$ に戻すと $\langle V\rangle = 2E$ を得ます。
2. 分離した原子もビリアル定理を満たすので、差をとると $\Delta\langle T\rangle = -\Delta E$、$\Delta\langle V\rangle = 2\Delta E$ が成り立ちます。$\Delta E = -4.75$ eV のとき $\Delta\langle T\rangle = +4.75$ eV、$\Delta\langle V\rangle = -9.5$ eV。（和は確かに -4.75 eV。本文 5.2 節の値です。）
3. $S = 0$ なら $E_\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm 0) = \alpha \pm \beta$。$\alpha = -11.4$ eV、$\beta = -2.0$ eV で

$$E_+ = -11.4 + (-2.0) = -13.4 \text{ eV}, \quad E_- = -11.4 - (-2.0) = -9.4 \text{ eV}$$

   分裂幅は $E_- - E_+ = 2|\beta| = 4.0$ eV。
4. $S = 0.1$ のとき

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = \frac{-13.4}{1.1} \approx -12.18 \text{ eV}, \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = \frac{-9.4}{0.9} \approx -10.44 \text{ eV}$$

   $\alpha = -11.4$ eV を基準にすると、下がり幅 $\alpha - E_+ \approx 0.78$ eV、上がり幅 $E_- - \alpha \approx 0.96$ eV。$S = 0$ では両者とも 2.0 eV で対称でしたが、$S > 0$ では分母 $1 - S < 1 + S$ のため反結合側の持ち上がりが結合側の下がりより大きくなります（第 6 章の例題と同じ非対称）。なお $|\beta| = 2.0 > S|\alpha| = 1.14$ なので、E_+ が α より下にある条件は満たされています。

応用・説明.

1. 結合が形成される途中では電子が広がって運動エネルギーが下がりますが、平衡ではビリアル定理が働き、分離した原子との差で見ると $\Delta\langle T\rangle = -\Delta E > 0$、つまり全エネルギーが下がったぶん運動エネルギーは最終的に増えます。過程（動的）と平衡（定常）で見ている量が違うため両立します。

2. $|\beta|$ が大きいほど準位の分裂幅が広がり、鎖状につなげたときのバンド幅が広がって電子が非局在化しやすくなります。伝導性を高めるには重なりを大きくして $|\beta|$ を稼ぐのが有効です（第 13 章）。

第 I 部 総合演習 A

概念問題.

1. ψ は符号・複素数をとりうる確率振幅で直接は測れず、確率密度 $|\psi|^2$（実で非負）が測定に結びつきます。干渉のように ψ の位相が効く現象はありますが、ある位置に粒子を見いだす確率そのものは $|\psi|^2$ です。
2. 電子はもともと離散値をとる粒子ではありません。量子化は「閉じ込め＋境界条件」から生じます。箱では両端 $\psi = 0$、水素原子では核まわりで波が一価・有限・規格化可能である条件が、許されるエネルギーをとびとびに選びます。
3. $\hat{H}$ は微分などを含む演算子で、単なる数ではありません。$\hat{H}\psi = E\psi$ は「ψ に $\hat{H}$ を作用させた結果が、同じ ψ の定数 E 倍になる」特別な関係で、任意の ψ では成り立たず、固有関数に対してだけ成立します。
4. 軌道近似は電子どうしの瞬間的な相関（電子相関）を平均場に均してしまいます。実際には電子は互いを避け合って運動しており、その相関エネルギーが近似から抜け落ちます。
5. 正確には「同一の量子状態（n, l, m, m_s の組がすべて同じ）を 2 電子が占められない」。「同じ軌道に 2 個まで」はスピン $m_s = \pm 1/2$ で区別された 2 状態が埋まる特別な場合の言い換えにすぎず、スピンを含めて述べないと不完全です。
6. N 個の原子軌道の線形結合からは N 個の独立な分子軌道ができます（本数保存）。対称・反対称の組み合わせが対になって現れるため、原子準位より下がった結合性と、上がった反結合性が対で生じます。
7. ビリアル定理 $2\langle T\rangle = -\langle V\rangle$ より $E = -\langle T\rangle$。結合で全エネルギー E が下がると、平衡では逆に $\langle T\rangle = -E$ が増えます。「安定化＝運動エネルギー低下」という素朴な予想は、過程と平衡を混同しており単純には成り立ちません。
8. 立方体では x, y, z の三方向が同等なので、どの方向の波を細かくしても同じエネルギーになります。縮重は対称性の帰結です。水素原子の三本の $2p$ 軌道も、核のまわりで x, y, z の三方向が同等（球対称）だから同じエネルギーをもちま

す。箱の一辺 L_z だけを縮めると、z 方向に波を細かくした $(1,1,2)$ だけがエネルギーを上げ、三重の縮重は「二重＋一つ」に解けます。

9. 閉じ込めると位置の不確かさ Δx が有限になり、不確定性原理 $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$ から運動量の広がりが残るため、運動エネルギーは 0 になれません。箱では $E_1 \propto 1/L^2$ なので短くするほど零点エネルギーは増え、調和振動子では $1/2\,\hbar\omega = 1/2\,\hbar\sqrt{k/m}$ なのでばねを硬くするほど増えます。どちらも「閉じ込めを強めると零点エネルギーが上がる」という同じ向きです。
10. 節の総数は $(n-l-1)+l = n-1$ で、$2s$（$l=0$）は動径節 1 個、$2p$（$l=1$）は角節 1 個です。動径節は核を中心とする球面で、$2s$ は内側の小さな球と外側の殻に分かれた球対称の形になります。角節は核を通る平面で、$2p$ は平面の両側に符号の逆なローブをもつ形になります。数は同じでも、球面か平面かの違いが形の違いを生みます。
11. $|\psi|^2$ は「一点あたり」の密度で、たしかに核の位置で最大です。しかし「核からの距離 r」にある場所は一点ではなく半径 r の球殻で、その面積は $4\pi r^2$ と r とともに広がります。密度と球殻の面積を掛けた $P(r) = 4\pi r^2 |R|^2$ が、距離 r に電子を見いだす確率を表し、$r=0$ でゼロから立ち上がって $1s$ では a_0 で山をつくります。「距離」を問うときに使うべき量は $|\psi|^2$ ではなく $P(r)$ です。
12. 内殻電子は外殻電子を完全には遮蔽しません。外殻電子の波動関数は核の近くまでしみ込む裾（浸透）をもち、そのあいだは遮蔽されずに核の引力をじかに感じるため、遮蔽定数 σ は内側の電子数より小さくなります（スレーター則で同殻 0.35、一つ内側 0.85）。$4s$ は内側に小さな山をもち $3d$ より深く浸透するので、遮蔽が破れて核の強い引力を受け、主量子数が大きいのに $3d$ より低くなって先に埋まります。

数理演習.

1. $\Delta E = E_2 - E_1 = (4-1)\pi^2\hbar^2/(2m_eL^2) = 3\pi^2\hbar^2/(2m_eL^2)$。$L = 0.80\ \text{nm} = 8.0\times10^{-10}\ \text{m}$ で

$$\Delta E = \frac{3\pi^2(1.05\times10^{-34})^2}{2(9.11\times10^{-31})(8.0\times10^{-10})^2} \approx 2.8\times10^{-19}\ \text{J} \approx 1.75\ \text{eV}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{1.99\times10^{-25}}{2.8\times10^{-19}} \approx 7.1\times10^{-7}\ \text{m} \approx 710\ \text{nm}$$

2. $\Delta E = \hbar\omega = \hbar\sqrt{k/\mu}$ は $\sqrt{k}$ に比例します。$k \to 4k$ で

$$\Delta E \propto \sqrt{4k} = 2\sqrt{k}$$

すなわち間隔は 2 倍になります。

3. $3p$ 電子から見て、同じ第 3 殻の他の電子は $3s^2 3p^5$ の $7-1=6$ 個（各 0.35）、一つ内側の第 2 殻は 8 個（各 0.85）、第 1 殻は 2 個（各 1.00）なので

$$\sigma = 6\times 0.35 + 8\times 0.85 + 2\times 1.00 = 2.10 + 6.80 + 2.00 = 10.90$$

$$Z_{\mathrm{eff}} = 17 - 10.90 = 6.10$$

ナトリウムの 2.20 に対して約 3 倍です。同じ周期を右へ進むと、加わる電子は同殻で遮蔽が弱い（0.35）ため Z_{eff} が増え、価電子は強く引き込まれて原子半径は小さく、イオン化エネルギーは大きくなります。

4. $$\Delta E = 13.6\ \mathrm{eV}\times\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{4^2}\right) = 13.6\times\frac{3}{16} = 2.55\ \mathrm{eV}$$

$$\lambda \approx \frac{1240}{2.55} \approx 486\ \mathrm{nm}$$

バルマー系列の青緑の線（H β 線、$n=4\to 2$）に対応します。第 1 章の図では 656 nm の赤い線の隣です。

5. (a) 各 l に $2l+1$ 個の m があるので $1+3+5+7=16=n^2$ 個。(b) $4d$ は $n=4$、$l=2$ で、動径節 $n-l-1=1$ 個、角節 $l=2$ 個、合計 $3=n-1$ 個。(c) $n_x^2+n_y^2+n_z^2=14$ となるのは $(1,2,3)$ とその並べ替えで、$3!=6$ 通り。縮重度は 6 です。

自己診断.

1. **正解 (c)**。ψ そのものは確率ではなく、負や複素数の値もとる確率振幅です。確率密度を与えるのは $|\psi|^2$（a）で、規格化は全確率を 1 にする条件です（d）。
2. **正解 (b)**。量子化は電子固有の性質ではなく、閉じ込め＋境界条件の帰結です（a・c は誤り）。自由電子は連続的なエネルギーをとれます（d）。
3. **正解 (b)**。$\hat{H}\psi$ が ψ の定数倍になるのは固有関数という特別な ψ だけです。x^3 を二階微分すると $6x$ で、定数倍にはなりません。a・c・d はいずれも正しい記述です。

4. **正解 (b)**。閉じ込めがある限り $E_1 \neq 0$ で、粒子は静止できません（零点エネルギー、不確定性原理の帰結）。a・c・d は箱の結果そのものです。
5. **正解 (b)**。単位 $\pi^2\hbar^2/(2mL^2)$ で $(1,1,1)$ は 3、$(2,1,1)$ は $4+1+1=6$ なので 2 倍です。(d) の 4 倍は n_x^2 だけを見た誤りです。
6. **正解 (b)**。最低準位でも $1/2\,\hbar\omega$ の零点エネルギーが残ります。a は等間隔準位、c は $\omega=\sqrt{k/\mu}$、d は換算質量が約 2 倍になって ω が $1/\sqrt{2}$ 倍になる同位体効果で、いずれも正しい記述です。
7. **正解 (b)**。(a) l は $n-1$ までなので $n=2$ では $l=0,1$。(c) 球対称なのは $l=0$ で角運動量がゼロだからで、n とは無関係。(d) 節の総数は $n-1=2$ 個です。
8. **正解 (b)**。最も見つかりやすい距離は動径分布関数 $4\pi r^2|R|^2$ の山で、$1s$ では a_0 です。核の位置は密度は高くても球殻の面積がゼロなので、距離としての確率はゼロです。a・c・d は正しい記述です。
9. **正解 (c)**。内殻電子は外殻電子を完全には遮蔽しないので、$Z_{\mathrm{eff}}=Z-\sigma$ の σ は内側の電子数より小さくなります（スレーター則）。a・b・d は正しい記述です。
10. **正解 (b)**。(a) 静電的なのり付けだけでは谷ができず、結合のきっかけ（駆動力）は非局在化による運動エネルギー低下です（引力は、そのあと波が縮んで核に寄るときに谷を深くします）。(c) 平衡ではビリアル定理により運動エネルギーはむしろ増えます。(d) N 個の原子軌道からは N 個の分子軌道ができます（本数保存）。

第 6 章

概念確認.

1. 変分原理は「どんな試行関数で計算したエネルギーも真の基底状態 E_0 以上」を保証します。ゆえに $E[\psi]$ が小さい試行関数ほど良い近似で、パラメータは E を最小化する向きに調整すればよいと判断できます。
2. $c_A=c_B=0$ は「波動関数がゼロ」で物理的に無意味な自明解です。意味のある（非自明な）解が存在する条件が「係数行列の行列式（永年行列式）$=0$」で、これがエネルギーを決めます。
3. σ は核間に節がなく電子密度を集める結合性軌道、σ^* は核間に節面をもち密度を減らす反結合性軌道です。

図示.

1. H_2 の分子軌道準位図を描きます。**確認ポイント**：左右に H 1s（同じ高さ α）を 1 本ずつ／中央に σ（E_+、下）と σ^*（E_-、上）の 2 準位／2 電子は σ に上下ペアで入り σ^* は空／$S \neq 0$ のため E_- の上がり幅を E_+ の下がり幅より大きく（非対称に）描く。完成形は 図 6-10 の左半分（H_2）と同じ形です。
2. $\psi_+ = \chi_A + \chi_B$ と $\psi_- = \chi_A - \chi_B$ のローブと節面を描きます。**確認ポイント**：ψ_+ は核間で同符号＝節なし（結合性）／ψ_- は核間中央に節面 1 枚（反結合性）／符号は正＝青・負＝橙。完成形は 図 6-9 と同じ形です。

数理演習.

1. 試行関数を固有関数で展開 $\psi = \sum_k c_k \psi_k$（$\hat{H}\psi_k = E_k \psi_k$）。直交規格性 $\int \psi_j \psi_k \, \mathrm{d}\tau = \delta_{jk}$ から

$$E[\psi] = \frac{\int \psi \hat{H} \psi \, \mathrm{d}\tau}{\int \psi^2 \, \mathrm{d}\tau} = \frac{\sum_k c_k^2 E_k}{\sum_k c_k^2}$$

   各 $E_k \geq E_0$ なので分子 $\geq E_0 \sum_k c_k^2$、したがって $E[\psi] \geq E_0$。等号は ψ が基底状態 ψ_0 に一致する（$c_k = 0$（$k \neq 0$））ときだけです。
2. （発展） $\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$ の $E[\psi] = \big(c_A^2 \alpha + c_B^2 \alpha + 2 c_A c_B \beta\big) / \big(c_A^2 + c_B^2 + 2 c_A c_B S\big)$（6.2 節末の発展の式）を c_A, c_B で偏微分して 0 とおくと、$\partial E / \partial c_A = 0$ から

$$(\alpha - E) c_A + (\beta - E S) c_B = 0$$

   同様に $\partial E / \partial c_B = 0$ から $(\beta - E S) c_A + (\alpha - E) c_B = 0$。これが永年方程式です。
3. 非自明解の条件は

$$\det \begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - E S \\ \beta - E S & \alpha - E \end{pmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - E S)^2 = 0$$

   因数分解して $(\alpha - E) = \pm (\beta - E S)$。上符号から $\alpha - E = \beta - E S \to \alpha - \beta = E(1 - S) \to E = (\alpha - \beta)/(1 - S)$、下符号から $E = (\alpha + \beta)/(1 + S)$。まとめて

$$E_\pm = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

4. E_+（$=(\alpha+\beta)/(1+S)$）を上符号の式に入れると $c_A = c_B$、E_- を下符号の式に入れると $c_A = -c_B$。規格化 $\langle\psi \mid \psi\rangle = c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS = 1$ から

$$\psi_+ = \frac{\chi_A + \chi_B}{\sqrt{2(1+S)}}, \quad \psi_- = \frac{\chi_A - \chi_B}{\sqrt{2(1-S)}}$$

5. $S = 0$ なら $E_\pm = \alpha \pm \beta$。$\alpha = -13.6$ eV、$\beta = -1.8$ eV で

$$E_+ = -13.6 - 1.8 = -15.4 \text{ eV}, \quad E_- = -13.6 + 1.8 = -11.8 \text{ eV}$$

下がり幅も上がり幅も $|\beta| = 1.8$ eV で対称です。$S = 0.10$（例題）では分母 $1 \pm S$ の差から反結合側の上がり幅が結合側の下がり幅を上回り、非対称になります。S は準位を非対称にずらす効果をもちます。

6. (a)

$$E_+ = \frac{\alpha+\beta}{1+S} = \frac{-23.0}{1.30} \approx -17.69 \text{ eV}, \quad E_- = \frac{\alpha-\beta}{1-S} = \frac{-11.0}{0.70} \approx -15.71 \text{ eV}$$

下がり幅 $\alpha - E_+ \approx 0.69$ eV に対して、上がり幅 $E_- - \alpha \approx 1.29$ eV で、上がり幅のほうが大きくなります（比 $(1+S)/(1-S) \approx 1.86$）。$|\beta| = 6.0 > S|\alpha| = 5.1$ なので、E_+ は α より下にあります。(b) 規格化 $c = 1/\sqrt{2(1\pm S)}$ から、ψ_+ は $c_A = 1/\sqrt{2.6} \approx 0.620$（$c_B = c_A$）、$\psi_-$ は $c_A = 1/\sqrt{1.4} \approx 0.845$（$c_B = -c_A$）。(c) 電子 2 個（2 個とも σ）：$2E_+ - 2\alpha \approx -1.38$ eV で、1.38 eV 安定。電子 4 個（σ と σ^* に 2 個ずつ）：$2E_+ + 2E_- - 4\alpha \approx +1.19$ eV で、1.19 eV 不安定。上がり幅が下がり幅より大きいので、4 個では差し引きで損になります（本文の He_2 と同じ）。

応用・説明.

1. 構造最適化は、原子配置というパラメータを動かして全エネルギー E を最小化する操作で、変分原理でいう「E を下げるほど良い」の実行そのものです（第 1 章の「エネルギーの谷底探し」）。
2. $E_+ = (\alpha+\beta)/(1+S)$ で $|\beta| > S|\alpha|$（通常の結合距離で成立）なら $E_+ < \alpha$ となり、結合が安定化します。安定化幅は $|\beta|$ で決まります。$\beta = 0$ なら $E_+ = \alpha$ で分裂も安定化も起こらず、結合ができません。

3. He_2 は電子 4 個で σ と σ^* の両方が埋まります。反結合側の持ち上がりが結合側の下がりより大きいため、正味では不安定化し、安定な分子をつくれません（結合次数 0）。
4. （発展）各電子が感じる平均場は他の電子の分布（＝他の電子の軌道）で決まり、その平均場を入れて解くと軌道が変わり、変わった軌道は平均場を変えます。軌道と平均場が互いに依存しているため、一度では決まらず、「仮の軌道 → 平均場 → 永年方程式を解いて新しい軌道 → 新しい平均場 → …」とくり返して、軌道が作る平均場からその同じ軌道が返ってくる点（自己無撞着場）を探します。「SCF converged」は、このくり返しで軌道と平均場が矛盾しなくなった（前回と今回の結果の差が許容値以下になった）という合図です。
5. (a) 変分原理から、どちらの試行関数のエネルギーも真の値 -79.0 eV 以上で、低いほど真の値に近いので、相関の因子を入れた -78.7 eV のほうが良い近似です。(b) 真の値 -79.0 eV を下回っているので、変分法では起こりえません。試行関数がうまいのではなく、計算の誤り（ハミルトニアンや積分の取り違え）を疑います。

第 7 章

概念確認.

1. ①エネルギーが近いこと（α が近い）、②対称性が合い空間的によく重なること（$|\beta|$・S が大きい）。この二つがそろうと強い結合性・反結合性軌道になります。
2. σ は結合軸まわりに回転対称な重なり（s–s、p_z–p_z の頭合わせ）、π は結合軸に垂直な p 軌道どうしの横並びの重なりで、軸を含む節面をもちます。
3. 反結合性軌道は核間に節をもち電子密度を減らすので、そこに電子が入ると結合を弱めます。結合次数 $=$ (結合性電子数 $-$ 反結合性電子数)/2 が減るためです。
4. HOMO は電子が入っている最も高い軌道、LUMO は空の最も低い軌道。酸化（電子を奪われる）では HOMO から電子が抜け、光吸収では HOMO→LUMO 遷移が起こります。
5. 混成の種類は、結合相手と非共有電子対をあわせて電子対を何方向に向けるか（二重・三重結合も相手 1 つと数える）で決まります。4 方向なら sp^3（正四面

体)、3 方向なら sp^2（平面 120°)、2 方向なら sp（直線)。エチレンの各炭素は相手が 3 個（C 1 個と H 2 個）で非共有電子対がないので sp^2 で、三本の混成軌道は一つの面内にあり、正面の重なりで原子どうしをつなぐ σ 骨格をつくります。混成に使われなかった $2p_z$ はその面に垂直に立ち、隣の炭素の $2p_z$ と横並びに重なって π 結合になります。σ 結合は C–C のまわりにねじっても重なりが変わらないので、二つの CH_2 を同じ平面にそろえているのは π 結合のほうです（ねじると π の重なりが減る)。

6. どちらも 8 個の価電子を四本の被占軌道に入れる点は同じで、混成描像の「二本の O–H 結合軌道＋二本の非共有電子対」は、非局在化した四本の分子軌道を結合ごとに足し引きして組み替えたものにあたります。組み替えても全体の電子密度と全エネルギーは変わりません。ただし組み替えると一本一本の軌道エネルギーは意味を失うので、軌道を一本ずつイオン化して測る光電子分光に対応するのは非局在化した分子軌道のほうです。実際、水のスペクトルには等価な四本ではなく、高さの違う四本（およそ 12.6、14.7、18.5、32 eV）が現れます。

図示.

1. N_2 の分子軌道図を描きます。**確認ポイント**：価電子 10 個／s–p 混合で σ_{2p} が π_{2p} より上（順序入替型）／下から $\sigma_{2s}, \sigma^*_{2s}, \pi_{2p}$(二重縮重), σ_{2p} と詰める／HOMO = σ_{2p}、LUMO = π^*_{2p}／不対電子 0 個（全て対)。完成形は 図 7-4 の N_2 側と同じ形です。
2. O_2 の分子軌道図を描きます。**確認ポイント**：価電子 12 個／順序は通常型（$\sigma_{2p} < \pi_{2p}$）／π^*_{2p}（二重縮重）にフントの規則で同じ向きの矢印を 1 本ずつ→ 不対電子 2 個／これが常磁性の起源。完成形は 図 7-4 の O_2 側と同じ形です。
3. N_2 と O_2 で σ_{2p} と π_{2p} の上下が入れ替わるようすを並べます。**確認ポイント**：N_2 は s–p 混合が強く σ_{2p} が押し上げられ π_{2p} の上／O_2 は $2s$–$2p$ のエネルギー差が広く混合が弱いため σ_{2p} が π_{2p} の下（通常順序）／入れ替わるのは σ_{2p} と π_{2p} の 2 準位。完成形は 図 7-4 の左右比較と同じ形です。

数理演習.

1. 結合次数 = (結合性 − 反結合性)/2。$N_2 = (8-2)/2 = 3$、$O_2 = (8-4)/2 = 2$、$F_2 = (8-6)/2 = 1$。強い（短い）順に $N_2 > O_2 > F_2$。

2. $\mathrm{O_2^+}$ は反結合 π^* から 1 個抜けて結合次数 $(8-3)/2 = 2.5$（強まる）、$\mathrm{O_2^-}$ は π^* に 1 個加わって $(8-5)/2 = 1.5$（弱まる）。
3. 異核二準位の永年式（$S=0$）$\det\begin{pmatrix}\alpha_\mathrm{A}-E & \beta \\ \beta & \alpha_\mathrm{B}-E\end{pmatrix} = (\alpha_\mathrm{A}-E)(\alpha_\mathrm{B}-E) - \beta^2 = 0$。$E$ の二次方程式 $E^2 - (\alpha_\mathrm{A}+\alpha_\mathrm{B})E + \alpha_\mathrm{A}\alpha_\mathrm{B} - \beta^2 = 0$ を解の公式で解き、E_+＝結合性（低い側）とする本書の規約で複号を書くと

$$E_\pm = \frac{\alpha_\mathrm{A}+\alpha_\mathrm{B}}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\alpha_\mathrm{A}-\alpha_\mathrm{B}}{2}\right)^2 + \beta^2}$$

4. $\alpha_\mathrm{A} = -14$ eV、$\alpha_\mathrm{B} = -10$ eV、$\beta = -3$ eV。中心 $(\alpha_\mathrm{A}+\alpha_\mathrm{B})/2 = -12$ eV、根号内 $\sqrt{2^2+3^2} = \sqrt{13} \approx 3.61$ eV。

$$E_+ \approx -15.6 \text{ eV}, \quad E_- \approx -8.4 \text{ eV}$$

結合性軌道 E_+ はより低い α_A に近く、結合電子は A（電気陰性度の高い側）へ偏ります。
5. 規格化：$\int h_+^2 \,\mathrm{d}\tau = \frac{1}{2}\int \left(\chi_{2s} + \chi_{2p_z}\right)^2 \mathrm{d}\tau = \frac{1}{2}\left(\int \chi_{2s}^2 \,\mathrm{d}\tau + 2\int \chi_{2s}\chi_{2p_z}\,\mathrm{d}\tau + \int \chi_{2p_z}^2\,\mathrm{d}\tau\right) = \frac{1}{2}(1+0+1) = 1$。直交：$\int h_+ h_- \,\mathrm{d}\tau = \frac{1}{2}\int \left(\chi_{2s}+\chi_{2p_z}\right)\left(\chi_{2s}-\chi_{2p_z}\right)\mathrm{d}\tau = \frac{1}{2}\left(\int \chi_{2s}^2\,\mathrm{d}\tau - \int \chi_{2p_z}^2\,\mathrm{d}\tau\right) = \frac{1}{2}(1-1) = 0$。交差項 $\int \chi_{2s}\chi_{2p_z}\,\mathrm{d}\tau$ は $2s$ と $2p_z$ の直交性で消えます。
6. $\beta^2 = (-1.8)^2 = 3.24\mathrm{eV}^2$。(1) $\Delta = 7.2$ eV：近似 $\beta^2/\Delta = 3.24/7.2 = 0.45$ eV。厳密 $\sqrt{3.6^2+3.24} - 3.6 = \sqrt{16.2} - 3.6 = 4.02 - 3.6 = 0.42$ eV で、近似は約 6 % 大きいだけです。(2) $\Delta = 2.7$ eV：近似 $3.24/2.7 = 1.20$ eV。厳密 $\sqrt{1.35^2+3.24} - 1.35 = \sqrt{5.0625} - 1.35 = 2.25 - 1.35 = 0.90$ eV で、近似は約 33 % 大きく出ます。よく合うのは (1) です。$\Delta/|\beta|$ が (1) では 4 で、目安の「$|\beta|$ の 3 倍以上」を満たしますが、(2) では 1.5 しかなく、近似の条件 $\Delta \gg |\beta|$ を満たしていないからです（本文 表 7-2）。

応用・説明.

1. $\mathrm{O_2}$ は π_{2p}^* に不対電子を 2 個もつため常磁性で、磁石に引かれます。ルイス構造 O＝O はすべての電子が対を作っていると描くので、不対電子を説明できません。MO では縮重軌道へのフントの規則から自然に導けます。
2. HF では $\alpha_\mathrm{F} < \alpha_\mathrm{H}$（F のほうが深い）ため、結合性軌道の係数が F 側に大きく偏り、電子が F 寄りになって $\mathrm{H}^{\delta+}-\mathrm{F}^{\delta-}$ の極性を生みます。

3. $|\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}}|$ が小さいと $E_{\pm}$ は対称で係数が均等（共有結合的）、大きいと結合性軌道はほぼ深い側の原子軌道に一致し、電子がそこへ偏ってイオン結合的になります。$E_{\pm}$ の根号 $\sqrt{((\alpha_{\mathrm{A}} - \alpha_{\mathrm{B}})/2)^2 + \beta^2}$ が、対角差の増大とともに極性を連続的に強めます。
4. 中央の C は、結合している相手が C 2 つで非共有電子対がないので 2 方向、sp 混成です（C=C=C は直線）。両端の C は、相手が C 1 つと H 2 つで 3 方向、sp^2 混成です。中央の C の混ぜ残した $2p_x$ と $2p_y$ は、互いに垂直です。左の π 結合は中央の $2p_x$ と左端の C の $2p$ が、右の π 結合は中央の $2p_y$ と右端の C の $2p$ がつくります。端の $\mathrm{CH_2}$ の面は、その端の π に使う $2p$ に垂直です。したがって、両端の $\mathrm{CH_2}$ の面は互いに直交します（90°）。σ 結合は 6 本（C–C 2 本、C–H 4 本）、π 結合は 2 本です。

第 8 章

概念確認.

1. ①対角 $H_{rr} = \alpha$（各炭素の p 軌道の基準エネルギー）、②隣接 $H_{rs} = \beta$（結合した炭素間の相互作用）、③非隣接 $H_{rs} = 0$（離れた炭素間は無視）、④重なり $S_{rs} = \delta_{rs}$（$S = 0$ とし規格直交とみなす）。
2. ヒュッケル行列は、β が隣接（結合した）炭素の位置にだけ入るので、分子のつながり方（隣接関係＝グラフ）だけで決まります。原子の種類や距離の詳細は α, β にまとめられ、行列の骨格はトポロジーが決めます。
3. $\beta < 0$ なので、$\alpha + \beta$ のほうが $\alpha - \beta$ より低エネルギーです。よって結合性軌道が $\alpha + \beta$、反結合性軌道が $\alpha - \beta$ です。

図示.

1. エチレンとブタジエンの準位図を並べ、ギャップを比べます。**確認ポイント**：エチレンは 2 準位（$\alpha + \beta$＝HOMO に電子 2、$\alpha - \beta$＝LUMO）でギャップ $\Delta E = 2|\beta|$／ブタジエンは 4 準位（低い順に $\alpha + 1.618\beta, \alpha + 0.618\beta$＝占有、$\alpha - 0.618\beta, \alpha - 1.618\beta$＝空）でギャップ $\Delta E = 1.236|\beta|$／α を挟んで準位が上下対称／ブタジエンのギャップのほうが狭い。完成形は 図 8-8 と同じ形です。

2. ブタジエンの ψ_1〜ψ_4 を各炭素 4 個の p ローブの符号で描きます。**確認ポイント**：節（符号反転）の数は ψ_1: 0、ψ_2: 1、ψ_3: 2、ψ_4: 3／符号は正＝青・負＝橙／下の準位ほど節が少ない／ψ_1 は全ローブ同符号。完成形は 図 8-4 と同じ形です。

数理演習.

1. エチレン $\det\begin{pmatrix}\alpha-E & \beta\\ \beta & \alpha-E\end{pmatrix}=(\alpha-E)^2-\beta^2=0$ より $\alpha-E=\pm\beta$、$E=\alpha\pm\beta$。規格化した係数は $\psi_1=(\chi_1+\chi_2)/\sqrt{2}$ $(E=\alpha+\beta)$、$\psi_2=(\chi_1-\chi_2)/\sqrt{2}$ $(E=\alpha-\beta)$ で、$c_1=\pm c_2=1/\sqrt{2}$。
2. $x=(\alpha-E)/\beta$ とおくと、ブタジエンの永年行列式は $\det\begin{pmatrix}x&1&0&0\\1&x&1&0\\0&1&x&1\\0&0&1&x\end{pmatrix}=x^4-3x^2+1=0$。 $x^2=\left(3\pm\sqrt{5}\right)/2$、すなわち $x^2=2.618$ または 0.382、 $x=\pm1.618,\pm0.618$。$E=\alpha-x\beta$ に戻すと、$\beta<0$ に注意して低い順に $\alpha+1.618\beta,\alpha+0.618\beta,\alpha-0.618\beta,\alpha-1.618\beta$。
3. アリル（3 炭素）の ψ_2 は $E=\alpha$ $(x=0)$。永年方程式 $xc_1+c_2=0$、$c_1+xc_2+c_3=0$、$c_2+xc_3=0$ に $x=0$ を入れると $c_2=0$、$c_1+c_3=0$。規格化 $c_1^2+c_3^2=1$ とあわせ

$$\psi_2=\frac{\chi_1-\chi_3}{\sqrt{2}},\quad c_2=0$$

   中央炭素の係数はゼロです。
4. ブタジエンの被占 MO は ψ_1（係数 $0.372, 0.602, 0.602, 0.372$）と ψ_2 $(0.602, 0.372, -0.372, -0.602)$。$\pi$ 結合次数 $p_{rs}=\sum_{\text{占}}2c_rc_s$（本文の規約による）を評価すると $p_{12}=p_{34}\approx0.894$、$p_{23}\approx0.447$ で（p_{23} では節をまたぐ ψ_2 の寄与 $2\cdot0.372\cdot(-0.372)$ が負です。3 桁に丸めた係数で計算すると $p_{12}=0.896$、$p_{23}=0.448$ になります）、$p_{12}>p_{23}$。端の結合のほうが二重結合性が強いことがわかります。
5. 被占軌道は ψ_1 だけで、電子 2 個が入るので $q_r=2c_{1r}^2$。$c_{1r}^2=(1/4,1/2,1/4)$ より

$$q_1=0.5,\quad q_2=1.0,\quad q_3=0.5$$

   電荷は $1-q_r$ なので両端の炭素が $+0.5$、中央は 0。正電荷は両端の炭素に半分ずつ分かれて現れ、中央炭素は中性です（合計 $+1$ で、カチオンの電荷と一致し

ます)。総合演習 B の数理 11 では、この計算をラジカル・アニオンと結合次数へ広げます。

6. メチル基の炭素は sp^3 で、$2p_z$ が残らないので π 系に入りません。π 系は主鎖の 4 個です（C1–C2–C3–C4。メチル基は C2 につく)。隣り合うのは 1–2・2–3・3–4 だけなので、永年行列式は

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

で、ブタジエンの行列式と同じです。したがって π 準位もブタジエンと同じ $\alpha \pm 1.618\beta$、$\alpha \pm 0.618\beta$ になります。ヒュッケル法は π 系のつながり方しか見ないので、メチル基の効果（実際には準位を少し動かします。第 14 章）は表れません。

7. (1) 対角要素は C が x、X が $(\alpha + 0.7\beta - E)/\beta = x + 0.7$ なので、$x(x+0.7) - 1 = 0$、すなわち $x^2 + 0.7x - 1 = 0$ から $x = \left(-0.7 \pm \sqrt{0.49 + 4}\right)/2 = (-0.7 \pm 2.119)/2 = 0.71, -1.41$。$E = \alpha - x\beta$ に戻して、$E_1 = \alpha + 1.41\beta$（結合性)、$E_2 = \alpha - 0.71\beta$（反結合性）です。(2) 結合性：一行目 $x c_{\mathrm{C}} + c_{\mathrm{X}} = 0$ に $x = -1.41$ を入れて $c_{\mathrm{X}} = 1.41 c_{\mathrm{C}}$。規格化 $c_{\mathrm{C}}^2 + c_{\mathrm{X}}^2 = 1$ から $c_{\mathrm{C}} = 0.579$、$c_{\mathrm{X}} = 0.816$。π 電子 2 個が入るので $q_{\mathrm{X}} = 2 \times 0.816^2 = 1.33$（$q_{\mathrm{C}} = 0.67$)。反結合性：$x = 0.71$ で $c_{\mathrm{X}} = -0.71 c_{\mathrm{C}}$、規格化して $c_{\mathrm{C}} = 0.816$、$c_{\mathrm{X}} = -0.579$。(3) 閉殻なので、加えた電子は空きのある最も低い軌道、すなわち LUMO（反結合性軌道）に入ります。負電荷はその c_r^2 の分だけ現れ、C に -0.67、X に -0.33 です。C のほうが多くなります。反結合性軌道は浅い C の側に偏る（第 7 章）ので、電子を与える相手は C をねらいます（カルボニルの C が攻められるのと同じです)。

応用・説明.

1. π 結合次数 p_{rs} が大きい結合ほど二重結合性が強く、短く硬くなります。ブタジエンは $p_{12} > p_{23}$ なので、端の C–C が中央より短く強くなります。
2. 共役鎖が長くなると HOMO–LUMO ギャップは縮みます。エチレン $2|\beta|$ →ブタジエン $1.236|\beta|$。ギャップが縮むと吸収・発光が長波長へ動くので、鎖長は有機 EL の発光色を調整するつまみになります。

第 I 部 総合演習 B

概念問題.

1. $E[\psi] \geq E_0$ の不等号のおかげで、試行関数のパラメータは「E が小さくなる向き」に調整すれば必ず真の基底状態エネルギーに近づく、と一方向に判断できます。
2. 結合次数 $=$ (結合性電子数 $-$ 反結合性電子数)/2。N_2 は反結合性軌道が空で結合次数 3、F_2 は π^* まで埋まって結合次数 1。反結合性軌道の占有が差を生みます。
3. O_2 は縮重した π^*_{2p} にフントの規則で不対電子 2 個が入るため常磁性です。ルイス構造 O $=$ O は全電子対を描くので不対電子を表せません。MO ではどの軌道に何個入るかから自然に説明できます。
4. ΔE が小さいほど、低エネルギーの（長波長の）光を吸収し、フロンティア軌道が反応相手と近づいて反応性が高くなる傾向があります。ギャップは光学・反応の両方を測る共通の物差しです。
5. $S = 0$、β を隣接のみとする大胆な近似でも、π 電子系の骨格（つながり方＝トポロジー）が保たれるため、非局在化・ギャップ・結合次数といった相対的な傾向をよくとらえます。定量的な絶対値（σ 骨格や電子相関）を捨て、π 系の相対構造を残した近似です。
6. $S = \int \chi_A \chi_B \, \mathrm{d}\tau$ は二つの原子軌道が空間でどれだけ重なるかの度合いで、離れていれば 0、同じ軌道なら 1 なので $0 \leq S \leq 1$ です。$\alpha = \int \chi_A \hat{H} \chi_A \, \mathrm{d}\tau$ は電子が原子 A の軌道にいるときの平均エネルギーで、束縛された電子のエネルギーなので負です。$\beta = \int \chi_A \hat{H} \chi_B \, \mathrm{d}\tau$ は二つの軌道が $\hat{H}$ を介して混ざる強さで、重なりの領域で核の引力が効くため負になります。$\beta = 0$ なら $E_\pm = \alpha$ で分裂は消え、結合性・反結合性の区別がなくなります。

数理演習.

1. $H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$、$S = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix}$ より

$$\det(H - ES) = \det \begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{pmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

因数分解して $(\alpha - E) = \pm(\beta - ES)$。上符号: $\alpha - E = \beta - ES \ \to \alpha - \beta = E(1-S) \to E = (\alpha-\beta)/(1-S)$。下符号: $\alpha - E = -(\beta - ES) \to \alpha + \beta = E(1+S) \to E = (\alpha+\beta)/(1+S)$。まとめて $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$。

2. $S = 0$ で $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$。$\alpha$ を中心に β だけ上下へ分かれます。$\beta < 0$ なら $E_+ = \alpha + \beta < \alpha$ が結合性（低い側）です。

3. $\alpha = -13.6$ eV、$\beta = -2.0$ eV、$S = 0.10$:

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = \frac{-15.6}{1.10} \approx -14.2 \text{ eV}$$

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = \frac{-11.6}{0.90} \approx -12.9 \text{ eV}$$

$\alpha = -13.6$ eV から見ると、E_+ は約 0.6 eV 下がり、E_- は約 0.7 eV 上がっており、反結合側のほうが大きく持ち上がる非対称が数値で確かめられます。

4. $S = 0$、$E_+ = \alpha + \beta$ を $(\alpha - E)c_1 + \beta c_2 = 0$ に入れると $-\beta c_1 + \beta c_2 = 0 \to c_1 = c_2$、すなわち $(1, 1)$。$E_- = \alpha - \beta$ で $\beta c_1 + \beta c_2 = 0 \to c_1 = -c_2$、すなわち $(1, -1)$。$(1,1)$ は同符号で核間に節がなく結合性、$(1,-1)$ は逆符号で核間に節をもつ反結合性です。

5. $S = 0$、対角 α、隣接 β、非隣接 0 より

$$H - E\mathbf{1} = \begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix}$$

各行を β で割り $x = (\alpha - E)/\beta$ とおくと

$$\det \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} = 0$$

6. 一行目で余因子展開すると（本文 8.3 節と同じ手順）

$$x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x^3 - 2x) - (x^2 - 1) = x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

$x^2 = \left(3 \pm \sqrt{5}\right)/2 = 2.618, 0.382$、$x = \pm 1.618, \pm 0.618$。$E = \alpha - x\beta$ で $\beta < 0$ に注意し低い順に

$$E = \alpha + 1.618\beta, \alpha + 0.618\beta, \alpha - 0.618\beta, \alpha - 1.618\beta$$

7. π 電子 4 個を下 2 準位に 2 個ずつ:

$$E_\pi = 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta$$

エチレン 2 分子分は $2(2\alpha + 2\beta) = 4\alpha + 4\beta$。差 $E_\pi - (4\alpha + 4\beta) = 0.472\beta = -0.472|\beta| < 0$（$\beta < 0$）で、非局在化による安定化です。

8. HOMO $= \alpha + 0.618\beta$、LUMO $= \alpha - 0.618\beta$。ギャップは

$$\Delta E = \mathrm{LUMO} - \mathrm{HOMO} = -2 \times 0.618\beta = 1.236|\beta|$$

($\beta < 0$ より正)。共役鎖が長くなると $|\beta|$ 換算のギャップは縮みます。箱の中の粒子（第 2 章）で箱を広げると準位間隔が詰まったのと同じ筋道で、鎖が伸びるほど準位が詰まり、HOMO と LUMO の間隔も狭くなります。

9. $\mathrm{N_2^+}$：$\mathrm{N_2}$ 型の順序（$\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^4\sigma_{2p}^2$）から HOMO の σ_{2p} の電子を 1 個抜くので σ_{2p}^1。結合次数は $(7-2)/2 = 2.5$、不対電子 1 個で常磁性。$\mathrm{N_2}$ (3) より結合は弱まります。$\mathrm{O_2^-}$：$\mathrm{O_2}$ 型の順序で π_{2p}^* に 1 個加えて π_{2p}^{*3}。結合次数は $(8-5)/2 = 1.5$、不対電子 1 個で常磁性。$\mathrm{O_2}$（2）より結合は弱まります。

10. 平均 $(\alpha_\mathrm{A} + \alpha_\mathrm{B})/2 = -10.5$ eV、半差 $(\alpha_\mathrm{A} - \alpha_\mathrm{B})/2 = -1.5$ eV、根号の中は $1.5^2 + 2^2 = 6.25$ で

$$E_\pm = -10.5 \mp 2.5 \text{ eV}, \quad E_+ = -13.0 \text{ eV}, \quad E_- = -8.0 \text{ eV}$$

結合性軌道の係数比は $c_\mathrm{B}/c_\mathrm{A} = (E_+ - \alpha_\mathrm{A})/\beta = (-13.0 + 12)/(-2) = 0.5$。規格化 $c_\mathrm{A}^2 + c_\mathrm{B}^2 = 1$ から $c_\mathrm{A} = 0.894$、$c_\mathrm{B} = 0.447$、電子分布は $c_\mathrm{A}^2 : c_\mathrm{B}^2 = 0.80 : 0.20$ で、結合電子は α の低い A 側へ偏ります。

11. $q_r = \sum n_j c_{jr}^2$、$p_{12} = \sum n_j c_{j1} c_{j2}$ です。ψ_1 の寄与は各炭素で $(1/4, 1/2, 1/4)$、ψ_2 の寄与は $(1/2, 0, 1/2)$ なので、カチオン（ψ_1 に 2 個）：$q = (0.5, 1.0, 0.5)$、両端に $+0.5$ の正電荷。ラジカル（ψ_2 に 1 個追加）：$q = (1.0, 1.0, 1.0)$、電荷なし。アニオン（ψ_2 に 2 個）：$q = (1.5, 1.0, 1.5)$、両端に -0.5 の負電荷。結合次数は ψ_2 の中央係数が 0 なので ψ_2 は寄与せず、三者とも

$$p_{12} = 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$$

で変わりません。電荷は両端の炭素にだけ現れ、中央炭素は常に中性です。

自己診断.

1. **正解 (c)**。変分原理 $E[\psi] \geq E_0$ により、試行関数のエネルギーは真の値に上からしか近づけません。a・b・d は変分原理そのものの内容です。
2. **正解 (a)**。(b) 永年方程式は c_A, c_B について線形な連立方程式です。(c) N 個の原子軌道から N 個の固有値が出ます。(d) $S \neq 0$ では $E_- = (\alpha - \beta)/(1 - S)$ の上がり幅のほうが大きく、非対称です。
3. **正解 (a)**。$S = 0$ で $E_\pm = \alpha \pm \beta$、$\beta < 0$ なので $E_+ = -15.6$ eV が結合性（低い側）です。(b) は β の符号を取り違えた値、(c) は $S = 0.10$ のときの値、(d) は反結合性を α に置いた誤りです。
4. **正解 (c)**。$(1,1)$ は $E_+ = \alpha + \beta$ に対応し、$\beta < 0$ なので低エネルギー側（結合性）です。a・b・d は正しい記述です。
5. **正解 (c)**。$\mathrm{N_2}$ は s–p 混合が強く、π_{2p} が σ_{2p} より **低く** なります（$\mathrm{O_2}$ では逆）。a・b・d は正しい記述です。
6. **正解 (a)**。(b) LUMO は空の軌道のうち最も低いもの。(c) 吸収では HOMO から LUMO へ移ります。(d) ギャップが小さいほど吸収は低エネルギー、すなわち長波長です。
7. **正解 (d)**。分裂幅は $E_- - E_+ = 2\sqrt{\left((\alpha_\mathrm{A} - \alpha_\mathrm{B})/2\right)^2 + \beta^2}$ なので、対角項の差が大きいほど **広がり** ます。第 7 章が「差が大きいほど、深い準位から測った下がりは小さい」と言うのは α_A からの下がり幅のことで、$E_- - E_+$ 自体は広がります。a・b・c は異核二原子の結果そのものです。
8. **正解 (c)**。α も β も負なので、$E = \alpha + \beta$ が低い結合性軌道です。a・b・d はヒュッケル法の約束そのものです。
9. **正解 (d)**。ギャップは $\mathrm{LUMO} - \mathrm{HOMO} = (\alpha - 0.618\beta) - (\alpha + 0.618\beta) = 1.236|\beta|$ です。a・b・c は正しい記述です。
10. **正解 (a)**。(b) 非結合性軌道 ψ_2 の中央係数は 0 で、不対電子は両端に分布します。(c) 係数は $\left(1/\sqrt{2}, 0, -1/\sqrt{2}\right)$ で等しくありません。(d) アリルラジカルの π 電子は 3 個です。

参考文献

本書を読み進めるうえで、あるいは読み終えたあとにさらに深く学ぶうえで、手元に置くと心強い本を挙げます。いずれも 2026 年 9 月の時点で新刊として入手できる和書に絞りました。各書には、本書のどのあたりと響き合うかを一言添えています。興味の向いた章から、気軽に手を伸ばしてみてください。

物理化学・量子化学の基礎

第 I 部の数理を、より広い文脈で確かめたいときの定番です。

D. A. マッカーリ, J. D. サイモン 著, 千原秀昭・江口太郎・齋藤一弥 訳『マッカーリ・サイモン 物理化学 ――分子論的アプローチ（上・下）』東京化学同人, 1999–2000

量子論から出発して化学結合・分光へと積み上げる、分子論を軸にした物理化学の教科書です。箱の中の粒子・調和振動子・水素原子・変分法の数理を本書より詳しく追いたいときの第一候補で、第 I 部（第 2 章〜第 6 章）と並べて読めます。

P. W. アトキンス, J. デ・パウラ, J. キーラー 著, 中野元裕・上田貴洋・奥村光隆・北河康隆 訳『アトキンス 物理化学（上・下）第 12 版』東京化学同人, 2025–2026

物理化学全体を見渡す世界標準の教科書の最新版です。量子論・分光・固体まで守備範囲が広く、本書のほぼ全章の背景を確認できます。分光は 第 12 章、固体とバンドは 第 13 章 の副読に向きます。

原田義也 著『量子化学（上・下）』裳華房, 2007

日本語で書かれた量子化学の定番で、電子版もあります。原子・分子の電子状態を体系的に扱い、第 3 章〜第 7 章 の分子軌道法を深めるのに向きます。下巻の半経験的手法や化学反応の章は、第 II 部の先にある景色を見せてくれます。

真船文隆 著『量子化学 ――基礎からのアプローチ』化学同人, 2008

波動関数・水素原子・多電子原子・二原子分子を、本書とほぼ同じ順で丁寧に導く入門書です。第 I 部の全体像をもう一度別の筋で見直したいときに。共役ポリエンの光吸収の項があり、第 12 章 の自由電子模型ともつながります。

分子軌道で反応を読む

第 II 部の背骨をなす、軌道の位相と相互作用で化学を考える本です。

友田修司 著『分子軌道法 ——定性的 MO 法で化学を考える』東京大学出版会, 2017

数式を最小限にとどめ、軌道相互作用の原理から分子軌道を組み立てる本です。共役 π 系の芳香族性やフロンティア軌道と反応を「図と概念で読む」姿勢は本書の第 II 部と同じで、第 8 章・第 9 章・第 10 章 の理論的背景を厚く補います。

稲垣都士・池田博隆・山本尚 著『フロンティア軌道論で理解する有機化学』化学同人, 2018

複雑な計算なしに、HOMO・LUMO の軌道図から有機反応の本質を読む本です。精緻な軌道図とその読み方の解説が特徴で、位相と対称性で反応の許容・禁制を判定する 第 11 章 の中心テキストになります。

野依良治・中筋一弘・玉尾皓平・奈良坂紘一・柴崎正勝・橋本俊一・鈴木啓介・山本陽介・村田道雄 編『大学院講義 有機化学 I ——分子構造と反応・有機金属化学 第 2 版』東京化学同人, 2019

有機化学を分子軌道の言葉で組み立て直した大学院向けの教科書です。化学結合と軌道相互作用の基礎、共役電子系の章が、第 9 章〜第 11 章 の理解を一段深めます。

色・材料・計算への接続

第 II 部の後半で扱う現象と、計算ツールへの入口です。

小島憲道・末元徹 著『色と光の科学 ——物理と化学で読み解く色彩の起源』講談社（講談社サイエンティフィク）, 2023

色と色彩の起源を、物理と化学の両面からひもとく読みやすい一冊です。有機色素の発色のしくみや「ポリアセチレンはなぜ銀白色なのか」の章は、第 12 章 と 第 13 章 の導入エピソードをそのまま広げてくれます。

野田秀俊 著『Python で動かして始める量子化学計算』コロナ社, 2024

Python と無料のソフトを使って、量子化学計算を知識ゼロから動かす入門書です。ハートリー・フォック法と密度汎関数法、構造最適化、分子軌道（HOMO・LUMO）の可視化、TD-DFT による吸収スペクトルと、第 14 章 の実務メモで挙げた四つの項目がそのまま章立てになっています。1.5 節 で立てた問いを、自分の手で確かめる出口です。

本書は、これらの本への入口となることを願って書かれています。一冊でも手に取っていただければ、著者としてこれ以上の喜びはありません。

改訂履歴

本書は、授業の進行に合わせて順次改訂しています。お手元の版は、表紙の最下部と奥付の版番号で確かめられます。版番号の 3 つの数字は、左から順に、大きな改訂、内容の追加や差し替え、誤植などの修正を表します。

第 0.23.0 版までは、量子化学 1・2 の 2 つの巻を 1 冊にまとめた本（合本）の版です。

版	発行日	改訂内容
0.28.1	2026 年 10 月 25 日	公開ページの URL を https://yamlab.jp/books/qc1/ に改め（授業の URL と同じ符号に。全文 PDF は /books/qc1/quantum-chemistry-1.pdf）、奥付の案内を更新。
0.28.0	2026 年 10 月 20 日	第 5 章 §5.4 に、重なり積分 S・クーロン積分 α・共鳴積分 β が何を足し合わせ、エネルギーの図で何を決めるかを描いた図を追加。
0.27.0	2026 年 10 月 20 日	第 5 章 §5.1 に、H_2^+ の結合の谷を段階に分けて積み上げる図を追加し、結合のきっかけは運動エネルギーの低下、谷を深くするのは波が縮んで核に寄るときの静電引力、と説明を改めた。
0.26.0	2026 年 10 月 20 日	第 5 章の図を差し替え・追加（H_2^+ で静電引力だけでは結合できないことの確かめ、箱が広がる図、傾きの図、ビリアル定理の精密な図、曲線で描いた結合性・反結合性軌道、係数のベクトルの図）。第 6 章に、永年方程式を導く図、係数の比と規格化の図、E_+ が α より下に来る条件、ヘリウムの SCF の模型を追加。第 4 章で軌道近似に「一電子近似」を併記。
0.25.1	2026 年 10 月 13 日	第 4 章 §4.4 の原子の広がりの式で、n が価電子の主量子数であることを明記した。
0.25.0	2026 年 10 月 13 日	第 4 章 §4.3 に、3d に電子が入ると 3d が 4s より低くなる理由を、スレーター則で数えて図で示す発展の箱を追加した（図 4-17）。
0.24.0	2026 年 10 月 13 日	第 1〜8 章に講義スライドの図と説明を取り入れ、図の追加・差し替え、説明の言い直し、章末問題の追加（各章 2 問）を行った。第 6 章は変分原理から永年方程式の使い方まで

版	発行日	改訂内容
		の流れを組み直し、永年方程式の導き方を発展の箱へ移した。第 2 章の赤外吸収の表の力の定数を、実測の振動数から求めた値に改めた。
0.23.0	2026 年 10 月 8 日	全章で、導き方・別の見方・数での確かめ・一歩先の話を「発展」の箱にまとめ、本文と分けた（発展の箱は試験の範囲外）。第 4 章に、軌道の積と電子相関、パウリの原理とフントの規則の理由（いずれも発展）、2s と 2p が分かれる理由の図、シュテルン・ゲルラッハの実験の説明、フントの規則の実測値などを追加。
0.22.0	2026 年 10 月 6 日	第 1 章 §1.1 に、光子 1 個のエネルギーと仕事関数を比べて、光を強くしても電子が出ない理由を示す図を追加。§1.3 の確率密度の図を、同じ幅の区間でも確率（面積）が違うことが読める形に改めた。
0.21.0	2026 年 10 月 6 日	第 3 章で、p 軌道の形をダンベル形と呼び、ローブを定義した。節が球面と核を通る面だけになる理由、P(r) と高校の電子殻の関係の説明を追加し、節の種類と曲線を色で区別する図に改めた。実数の軌道の磁気量子数を |m| で示すようにした。
0.20.0	2026 年 10 月 5 日	第 3 章に、角運動量の z 成分 L_z = mħ の導き方、量子数の範囲（l ≤ n − 1、|m| ≤ l）を節の数で説明する小見出しと図、節の線を引いた球をふくらませて軌道の形を示す図、磁気量子数 m の違い（真上から見た符号の区画、ローブの向き、±m の関係）の説明と図、軌道の絵ができるまでの図、点の雲を球殻ごとに数えて動径分布関数を得る図、P(r) と $\|\psi\|^2$ の違いのよくある誤解を追加。章末問題（概念確認）を 2 問追加。
0.19.0	2026 年 10 月 5 日	第 2 章 §2.1・§2.2 に、境界条件の理由、運動量のばらつきの意味、波動関数の幅と運動エネルギーの下限（第 5 章の化学結合への伏線）、古典との対比などの説明を追加。
0.18.9	2026 年 9 月 29 日	第 2 章 §2.2 に、波長の違う波を重ねて塊（波束）ができる様子の図と説明を追加。
0.18.8	2026 年 9 月 29 日	第 1 章 §1.1 に、光電効果の結果から光を粒とみなす理由をたどる段落を追加。§1.3 の二重スリット実験を、粒と波の予想から結果へ進む形に改め、図を 2 点追加。
0.18.7	2026 年 9 月 29 日	第 1 章 §1.3 に、運動量を演算子 −iħ d/dx に置き換える約束を補足。
0.18.6	2026 年 9 月 29 日	第 1 章 §1.3 に、電子の二重スリット実験の装置図を追加。

版	発行日	改訂内容
0.18.5	2026 年 9 月 29 日	第 2 章 §2.2 に、零点エネルギーを電子と陽子で比べる段落を追加。
0.18.4	2026 年 9 月 29 日	第 2 章 §2.2 に、不確定性原理で原子の大きさを見積もり、電子が核に落ちない理由を示す段落と図を追加。
0.18.3	2026 年 9 月 29 日	第 2 章 §2.2 に、零点エネルギーが残る理由を波の曲がり具合で見る段落と図を追加。
0.18.2	2026 年 9 月 29 日	第 2 章 §2.1 に、左の壁の境界条件（sin は 0、cos は 1）の図を追加。
0.18.1	2026 年 9 月 29 日	巻頭の講義回との対応表を更新（調和振動子と分子振動・赤外吸収の 2.3〜2.4 節を第 5 回で扱う分け方に）。
0.18.0	2026 年 9 月 29 日	第 2 章 §2.2 に、零点エネルギーの図解（$n = 0$ と $n = 1$、準位図）と、箱の最低状態の運動量の分布の図を追加し、平均の運動量は 0 でも運動量の 2 乗の平均が 0 にならないことを補足。巻頭の講義回との対応表を更新。
0.17.0	2026 年 9 月 29 日	第 1 章 §1.3 に、弦の揺れと波動関数の対応の図と、確率密度が波動関数の二乗になる理由の説明（光の明るさと光子の数、二重スリットの図）を追加し、波動関数と確率密度の図を定在波の形に差し替え。
0.16.0	2026 年 9 月 29 日	第 1 章 §1.1 に、光電効果の実験の模式図とエネルギーの物差しの図を追加し、光電効果のグラフを、光を波と考えたときの予想と実験の結果を並べた 2 枚組に差し替え。
0.15.1	2026 年 9 月 29 日	第 1 章 §1.1 の光電効果に、光を波と考えたときの予想と実験の食い違いを補足。巻頭の講義回との対応表を、シュレディンガー方程式を第 2 回で扱う分け方に更新。
0.15.0	2026 年 9 月 29 日	第 2 章 §2.4 に赤外スペクトルの模式図を追加。第 12 章に、シアニン色素の鎖と自由電子模型の箱の図を追加し、発色団の図 (a) で箱の長さ $L = (p + 1)\ell$ の描き方の誤りを修正。
0.14.0	2026 年 9 月 28 日	第 1 章に炎色反応の写真、第 2 章に量子ドットの発光と量子コラル（閉じ込めた電子の定在波）の写真、第 7 章に液体酸素が磁石に引き寄せられる写真を追加。
0.13.0	2026 年 9 月 28 日	第 1 章の定在波の見通しに、閉じ込めた波が跳ね返った波と重なって整数倍だけが残る理由を補足。第 2 章に量子ドットから一次元の箱への置き換えの図、結合の谷の図、箱と調和振動子の準位の並びを比べる図、代表的な結合の赤外吸収の位置の表と図を追加。「箱の中の粒子」と呼ぶ理由を補足。

版	発行日	改訂内容
0.12.1	2026 年 9 月 24 日	第 3 章に縮重の定義（第 2 章）への参照を補足。第 5 章の局在・非局在の波の図から英語の凡例を削除。巻頭の講義回との対応表を更新。
0.12.0	2026 年 9 月 22 日	第 1 章に「電子雲」の絵の描かれ方（図 1-7）を追加。§1.1 に光が波であることの説明、§1.1 末尾と章のまとめに「光は波のはずが粒でもあり、電子は粒のはずが波でもある。その両方を扱う新しい力学が量子力学」という本章の筋道を明記。位置エネルギー・回折の言い添えなど表現を補足。
0.11.0	2026 年 9 月 22 日	第 1 章 §1.2 に、電子が波として振る舞う証拠として、金箔の電子回折写真（図 1-5）を追加。
0.10.0	2026 年 9 月 21 日	第 8 章にヘテロ原子を含む π 系の節と例題（C=N）を追加。第 1 章の光電効果、第 5 章の反結合性軌道、第 7 章の σ 骨格と π 系の分離の説明を補足。第 2 章・第 6 章・第 11 章の表現を修正。
0.9.1	2026 年 9 月 21 日	第 1 章 §1.1 に、線スペクトルの説明として電子の励起の記述を追加。第 2 章の縮重が解ける説明、第 6 章の変分原理の説明（エネルギーの低い試行関数ほど基底状態エネルギーの良い近似）、第 11 章の反応点の説明の表現を修正。
0.9.0	2026 年 9 月 21 日	全 14 章の初稿を公開。

索引

索引は本文の確定後に作成します。

量子化学 1

発行日　2026 年 10 月 25 日　第 0.28.1 版発行
著　者　山本 典史

© 2026　山本 典史

本書の著作権は著者が保有します。本書は、学習と教育のために、無償で閲覧・ダウンロード・印刷できます。著者の許可なく、本書の全部または一部を再配布・転載・改変・販売することはできません（著作権法が認める引用を除きます）。授業や勉強会で紹介するときは、ファイルを配らずに、下の公開ページを案内してください。

本書は、講義に合わせて改訂を続けています。引用するときは版番号を添えてください。

最新版と改訂履歴　https://yamlab.jp/books/qc1/

誤りの報告　https://yamlab.jp/access